



**Mariana Raquel de
Sousa Pires**

Douramento com laser de vidro cristal



**Mariana Raquel de
Sousa Pires**

Douramento com laser de vidro cristal

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Dr.^a Florinda Mendes da Costa, Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Dr. Augusto Luís Barros Lopes, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.



À memória de Joaquim Miranda de Sousa

o júri

Presidente

Prof.^a Dr.^a Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
Professora Associada com agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof.^a Dr.^a Maria Antonieta Madre Sediles
Professora Titular da Universidade de Saragoça

Orientador

Prof.^a Dr.^a Florinda Mendes da Costa
Professora Associada do Departamento de Física da Universidade do Aveiro

agradecimentos

Agradeço à professora Florinda Mendes da Costa e ao Professor Augusto Luís Barros Lopes a paciência, a exigência, dedicação e trabalho efetuado.

Agradeço às pessoas que me ajudaram em todas as fases do projeto, nomeadamente ao Tiago Holz, António Fernandes, Nuno Ferreira, ao Ricardo Carvalho, ao Diogo e à Ana Montes do Departamento de Física. Agradeço ainda ao Miguel Ângelo, à Ana, à Joana e ao Artur do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica pelo apoio e disponibilidade constantes.

Agradeço ainda a todas as pessoas, em particular à Ana Rodrigues e à Sara Martins que me deram vontade e determinação ao longo do projeto e outras pessoas que não estão aqui referidas.

A todos um muito obrigada!

palavras-chave

Tratamento superficial com laser, douramento a laser, decoração a ouro, vidro cristal.

resumo

Os processos térmicos de decoração a ouro das garrafas *Rome* de vidro cristal produzidas na fábrica *Atlantis*[®] levam ao aparecimento de defeitos resultantes das elevadas temperaturas de cura das tintas de ouro, próximas da temperatura de amolecimento do vidro.

De forma a minimizar os defeitos provenientes da cura tradicional num forno, no presente trabalho as amostras de vidro cristal com uma camada de tinta de ouro foram tratadas com um laser de Nd:YAG ($\lambda=1064\text{ nm}$).

As amostras foram pintadas com tinta de ouro para pincel e uma tinta de ouro para decalque, ambas utilizadas na decoração das garrafas *Rome* na fábrica *Atlantis*[®].

As tintas de ouro foram caracterizadas através de análise termogravimétrica (ATG) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS) de forma a identificar os constituintes das tintas e os processos de decomposição.

O douramento com laser foi efetuado utilizando os modos de varrimento com feixe em linha (com o auxílio de uma mesa móvel) e com feixe em serpentina (com o auxílio de uma cabeça galvanométrica).

O varrimento em linha demonstrou ser o mais vantajoso para a tinta de ouro a pincel, obtendo-se uma película brilhante e uniforme, contudo sem boa adesão ao substrato. De forma a solucionar a falta de adesão após douramento a laser efetuaram-se tratamentos térmicos num forno a temperaturas inferiores às utilizadas na fábrica para decoração das garrafas *Rome*: 380, 400, 425 e 450°C. Esta solução híbrida permitiu não só uma maior decomposição dos constituintes da tinta na interface entre o filme de ouro e o substrato de vidro cristal como também promoveu a interdifusão de alguns elementos, conferindo deste modo uma melhor adesão.

A película de ouro final foi caracterizada por espectroscopia UV-Vis, nomeadamente através de medidas de refletância, coordenadas de cor no sistema Lab*, resistência elétrica pelo método de quatro pontas, microscopia eletrónica de varrimento e medidas de adesão utilizando um sistema de tração mecânica.

Neste trabalho estudou-se ainda o tratamento com laser de tinta para decalque, a qual permitiu obter melhores resultados, pois conduziu a películas de ouro mais brilhantes, mais uniformes e com maior adesão do que as obtidas nas amostras com tinta de ouro para pincel tratadas exclusivamente a laser e portanto mais próximas das amostras de referência da fábrica.

O tratamento com laser da tinta de ouro para decalque foi efetuado utilizando um varrimento com feixe móvel com o auxílio de uma cabeça galvanométrica uma vez o douramento só é possível para correntes de laser superiores, 19 - 22 A, que não são possíveis com o varrimento em linha. A tinta de ouro para decalque demonstrou ser mais adequada para a decoração recorrendo exclusivamente à tecnologia laser.

keywords

Laser surface treatment, Gilding laser, gold decoration, crystal glass

abstract

The conventional thermal processes of gold decoration of *Rome* bottles crystal glass produced by *Atlantis*[®] leads to the appearance of defects. These defects are related to the high temperature curing the gold inks, close to the softening temperature of the glass.

In order to minimize these effects in the present study samples of crystal glass with a layer of gold ink were cured with a Nd: YAG laser ($\lambda = 1064$ nm).

The samples were painted with a gold ink for brush and a gold ink for decal, both used in the decoration of *Rome* bottles at the *Atlantis*[®] factory.

The gold inks were analyzed by thermogravimetric analysis (TGA) and energy dispersive spectroscopy (EDS) to identify the constituents of the inks and study the decomposition process.

The laser gilding was conducted using the beam scanning a line (with the aid of a translation stage) and a serpentine patterns (with the aid of a galvanometer head).

The line scanning mode was shown to be the most advantageous for the gold ink for brush, giving a bright and uniform film but without a good adhesion to the substrate film. In order to solve the lack of adhesion after laser gilding the samples were heat treated in an oven at temperatures lower than those used in the factory for decoration of bottles *Rome*: 380, 400, 425 and 450 ° C. This hybrid solution promotes both the decomposition of the constituents at the interface between the ink gold film and the crystal glass substrate and the inter-diffusion, thus providing a better adhesion.

The final gold film was characterized by UV-Vis spectroscopy, particularly through reflectance measurement, color coordinates in the Lab * system, electrical resistance by four-point method, scanning electron microscopy and adhesion measurements using a system of mechanical traction.

In this work is also studied the laser treatment of ink for decal which allowed the best results since the resulting gold films were brighter, more uniform and more adherent than those obtained on the samples cured with laser using gold ink for brush and, therefore, closer to the reference sample of the factory.

The laser treated of the gold ink for decal was performed using a beam scanning with the aid of the galvanometer head once the gilding is only possible for higher laser currents, 19 - 22 A, which are not possible with line scanning mode. The gold ink for decal demonstrated to be more suitable for decoration using only the laser technology.

Índice

Índice	i
Lista de acrónimos	iii
Lista de figuras	v
Lista de tabelas.....	ix
Capítulo 1 – Motivação e enquadramento.....	1
Capítulo 2 – Introdução teórica.....	3
2.1 – Introdução.....	3
2.2 – Tratamento de superfícies com laser	4
2.3 – Interação da radiação laser com a matéria	7
Capítulo 3 – Processo de douramento a laser	11
3.1 – Processo de fabrico das garrafas <i>Rome</i>	11
3.2 – Decoração do vidro cristal com tinta de ouro para pincel.....	13
3.3 – Processo de douramento a laser.....	19
3.3.1 – Laser Nd:YAG.....	19
3.3.2 – Montagem experimental e parâmetros estudados	20
3.3.3 – Douramento a laser com feixe em linha	22
3.3.4 – Douramento a laser com feixe móvel (serpentina)	30
3.3.5 – Douramento a laser e forno.....	33
3.4 – Decoração de vidro cristal por aplicação de decalque.....	42
3.4.1 – Tinta de ouro para decalque	42
3.4.2. – Douramento a laser da tinta de ouro para decalque.....	45
Capítulo 4 – Conclusões e trabalhos futuros	49
4.1 – Conclusões	49
4.2 – Trabalhos futuros.....	50
Referências.....	51

Lista de acrónimos

ATG – *Análise termogravimétrica*

CIE – *Commission Internationale de l'Éclairage*

CW – *Continuous Wave*

DTG – *Derivada termogravimétrica*

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*

Laser – *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*

LCVD – *Laser Chemical Vapour Deposition*

Nd:YAG – *Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet*

PLD – *Pulsed Laser Deposition*

SEM – *Scanning Electron Microscopy*

UV/Vis – *Ultravioleta / Visível*

Lista de figuras

Figura 1 – Garrafa <i>Rome</i> de vidro cristal decorada a ouro, produzida pela fábrica <i>Atlantis</i> ®.	1
Figura 2 – Espectro eletromagnético com indicação do comprimento de onda de operação de vários tipos de lasers, adaptado [4].	3
Figura 3 - Aplicações por modificação superficial a laser adaptado de [5].	4
Figura 4 – Mapa dos tratamentos de superfície com laser. As linhas a tracejado representam a temperatura constante para os pontos de ebulição e fusão do ferro, adaptado de [1, 2].	5
Figura 5 – a) Revestimento tratado a laser, b) Micrografia da texturização superficial de um disco rígido [7].	6
Figura 6 - Esquema de uma transição intrabandas e várias transições interbandas de um metal nobre, adaptado [15].	8
Figura 7 - Dependência da absorção com o comprimento de onda para diferentes metais, adaptado [14].	9
Figura 8 – Gota de vidro cristal fundido retirada do forno com uma cana de sopro.	11
Figura 9 – Amostras vidro cristal (amostra nº0).	11
Figura 10 – Amostra de vidro cristal com uma camada de tinta de ouro pincel (amostra nº1).	12
Figura 11 – Amostra de vidro cristal com uma camada de tinta de ouro pincel curada num forno contínuo (amostra nº2).	12
Figura 12 – Amostras de vidro cristal curada com uma nova camada de tinta de ouro pintada (amostra nº3).	12
Figura 13 – Amostra de vidro cristal com segunda camada de ouro pintada e curada (amostra nº4).	12
Figura 14 - Amostra sujeita ao tratamento térmico com a pastilha de sulfato de amônio (amostra nº5).	13
Figura 15 – Tendência da solubilidade dos mercaptídeos de ouro primário, secundário e terciário, [19].	14
Figura 16 – Gargalo da garrafa <i>Rome</i> decorada com tinta de ouro pincel.	15
Figura 17 – a) Curva de termogravimetria (TG), b) curva de termogravimetria derivada (DTG). Na figura b) é também representada a curva DTG obtida por ajuste à curva TG.	17
Figura 18 – a) Espectro de EDS da tinta de ouro para pincel com a identificação dos elementos presentes, b) Tabela com as percentagens dos elementos calculadas a partir do espectro em a).	18
Figura 19 – Esquema do mecanismo de emissão do laser Nd:YAG e <i>setup</i> do sistema utilizado de douramento com laser de Nd:YAG: 1 – amostra a dourar, 2 – placa de aquecimento, 3 – mesa móvel.	20
Figura 20 - Esquema dos parâmetros estudados no douramento a laser com a tinta de ouro pincel.	21
Figura 21 – Padrão de varrimento em linha sobre a mesa móvel.	22
Figura 22 – Fotografias de amostras posicionadas no foco e com excesso de tinta de ouro.	23
Figura 23 – a) Amostra de vidro cristal com camada de ouro pincel durante o processo de douramento no sistema de varrimento, b) Amostra dourada pelo processo descrito a).	23

Figura 24 – a) Esquema das formas de reflexão de uma superfície, especular e difusa, b) Esquema da esfera integradora, antes e durante a medida.	24
Figura 25 - Espetros de refletância das amostras curadas com laser para diferentes correntes, $I = 16,5\text{ A}$; $17,0\text{ A}$ e $18,0\text{ A}$ e amostras de referência (Ref.) curadas na fábrica <i>Atlantis</i> ®.	25
Figura 26 – Representação do espaço de cores do sistema Lab*.	26
Figura 27 – Espetros de refletância das amostras curadas com laser com diferentes temperaturas de aquecimento, $T_{aq} = 360$ e $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, e amostras curadas pelo método convencional na fábrica <i>Atlantis</i> ®.	27
Figura 28 - Sistema de tração mecânica otimizado para as medidas de adesão das amostras em estudo.	28
Figura 29 - Força máxima necessária ao destacamento da película de ouro do vidro cristal das amostras curadas a laser com $T_{aq} = 260$ e $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ e amostras referência curadas na fábrica <i>Atlantis</i> ®.	28
Figura 30 - Fotografia do esquema de processamento a laser das amostras cristal para incidência a 45°	29
Figura 31 – Espetros de refletância das amostras curadas com laser para ângulos de incidência a 0° e 45° e das amostras curadas na fábrica <i>Atlantis</i> ®.	29
Figura 32 – Padrão em forma de serpentina no modo de varrimento do feixe com cabeça galvanométrica.	31
Figura 33 – a) Amostra de vidro cristal com camada de ouro pincel durante o processo de douramento no sistema de varrimento feito unicamente pela cabeça galvanométrica, b) Amostra dourada pelo processo de varrimento em serpentina.	31
Figura 34 – Fotografias das amostras em que a velocidade de varrimento da cabeça galvanométrica utilizada era inferior a 2 m/s	32
Figura 35 – Comparação dos espetros de refletância das amostras curadas no modo de varrimento com auxílio da mesa móvel e varrimento feito unicamente pela cabeça galvanométrica e das amostras curadas na fábrica <i>Atlantis</i> ®.	32
Figura 36 – a) Face da amostra dourada com laser, b) Face oposta da amostra.	34
Figura 37 – Gráfico da resistência em função da temperatura da tinta de ouro pincel.	34
Figura 38 - Espetros de refletância das amostras curadas com laser e sujeitas a tratamento térmico posterior num forno e das amostras curadas na fábrica <i>Atlantis</i> ®.	35
Figura 39 - Máxima força aplicada necessária para o destacamento da película de ouro do vidro cristal das amostras curadas a laser com $T_{aq} = 260$, com posterior tratamento térmico a $T = 380, 400, 425$ e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e amostras referência curadas na fábrica <i>Atlantis</i> ®.	36
Figura 40 – Espetros de refletância das amostras curadas com laser e sujeitas a tratamento térmico posterior num forno e das amostras curadas convencionalmente na fábrica <i>Atlantis</i> ®.	37
Figura 41 – a) Amostra 1.42 curada com laser antes do tratamento térmico no forno a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) a mesma amostra após o tratamento térmico no forno a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$	37
Figura 42 – Força máxima necessária para o destacamento da película de ouro do vidro cristal das amostras curadas a laser com $T_{aq} = 360$, com posterior tratamento térmico no forno a $T = 400$ e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e amostras de referência curadas na fábrica <i>Atlantis</i> ®.	38
Figura 43 – a) Sistema de quatro pontas utilizado nas medidas da resistividade das amostras, b) Esquema do método de quatro pontas (s – distância entre pontas).	39

Figura 44 – Resistência elétrica das amostras curadas a laser com $T_{aq} = 260\text{ °C}$ e posterior tratamento térmico no forno a $T = 380, 400$ e 425 °C e amostra de referência curada na fábrica <i>Atlantis</i> ®.....	40
Figura 45 - Resistência elétrica das amostras curadas a laser com $T_{aq} = 360\text{ °C}$ e posterior tratamento térmico no forno a $T = 400$ e 450 °C e amostra de referência curada na fábrica <i>Atlantis</i> ®.....	40
Figura 46 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento da película de ouro pincel processada com laser utilizando uma temperatura de aquecimento de $T_{aq} = 360\text{ °C}$	41
Figura 47 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento da película de ouro pincel processada a laser com uma temperatura de pré-aquecimento de $T_{aq} = 360\text{ °C}$ seguido de tratamento no forno durante 1 hora a $T = 450\text{ °C}$	41
Figura 48 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento da película de ouro pincel metalizada convencionalmente no forno na fábrica <i>Atlantis</i> ®.	41
Figura 49 – Parede lateral da garrafa <i>Rome</i> decorada com aplicação de um decalque.....	42
Figura 50 - a) Curva de termogravimetria (TG), b) curva de termogravimetria derivada (DTG). Na figura b) é também representado o ajuste da curva DTG.....	44
Figura 51 - a) Espetro de EDS da tinta de ouro para decalque com a identificação dos elementos presentes, b) tabela das percentagens dos elementos calculadas a partir do espectro em a).....	45
Figura 52 – Amostra de vidro cristal com uma camada de tinta de ouro decalque.....	45
Figura 53 - Amostra de vidro cristal com uma camada de tinta de ouro decalque curada a laser com padrão em forma de serpentina.	46
Figura 54 – Espetros de refletância da amostra pintada com tinta de decalque curada a laser e amostras referência processadas na <i>Atlantis</i> ®.....	46
Figura 55 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento da película de ouro decalque curada a laser e com pré-aquecimento a $T_{aq} = 360\text{ °C}$	47
Figura 56 - Força máxima necessária para o destacamento da película de ouro do vidro cristal das amostras curadas a laser com pré-aquecimento a $T_{aq} = 360\text{ °C}$ com tinta de ouro para pincel e decalque e amostras referência curadas na fábrica <i>Atlantis</i> ®.....	48

Lista de tabelas

Tabela 1 - Resumo de alguns componentes da tinta de ouro para pincel de acordo com a ficha de segurança.	15
Tabela 2 – Valores de temperatura correspondentes ao máximo de cada pico e respetiva área e perda de massa real.....	17
Tabela 3 – Efeito da potência do laser nas coordenadas de cor Lab* das amostras curadas com laser e amostras curadas e na fábrica <i>Atlantis</i> ®.	26
Tabela 4 - Coordenadas de cor Lab* das amostras curadas com laser a diferentes temperaturas de aquecimento do substrato e amostras curadas convencionalmente na fábrica <i>Atlantis</i> ®.....	27
Tabela 5 - Coordenadas de cor Lab* das amostras curadas com laser para diferentes ângulos de incidência e amostras curadas convencionalmente na fábrica <i>Atlantis</i> ®.	30
Tabela 6 - Coordenadas de cor Lab* das amostras curadas com laser em diferentes modos de varrimento e amostras curadas na fábrica <i>Atlantis</i> ®.	33
Tabela 7 - Coordenadas de cor Lab* das amostras curadas com laser antes e após o tratamento térmico no forno e das amostras curadas na fábrica <i>Atlantis</i> ®.	35
Tabela 8 - Coordenadas de cor Lab* das amostras curadas com laser antes e após tratamento no forno e amostras curadas na fábrica <i>Atlantis</i> ®.	37
Tabela 9 – Resumo de alguns componentes da tinta de ouro decalque de acordo com a ficha de segurança.	43
Tabela 10 – Valores de temperatura correspondentes ao máximo de cada pico, área de cada pico e respetiva perda de massa real.....	44
Tabela 11 – Coordenadas de cor Lab* da amostra com uma camada de tinta de ouro decalque curada a laser e amostras referencia curadas na fábrica <i>Atlantis</i> ®.....	47

Capítulo 1 – Motivação e enquadramento

A *Atlantis*® é uma empresa produtora de vidro e vidro cristal que se distingue pela produção de um dos melhores cristais de chumbo de fabrico manual. Atualmente, a fábrica dedica-se à produção das garrafas de cristal *Rome* e *Louis XIII*, correspondendo este fabrico a uma grande percentagem da produção praticada pela fábrica.

No presente trabalho, a garrafa *Rome* de 700 ml que se destina a de uma bebida alcoólica foi o alvo de estudo deste trabalho. A garrafa *Rome* é uma peça em vidro cristal decorada a ouro, através da pintura manual na zona do gargalo e por aplicação de um decalque nas paredes laterais da garrafa como é visível na figura 1.

O processo de decoração destas garrafas envolve um tratamento térmico das tintas de metais nobres aplicadas na peça. É este processo de cura que confere o aspeto final da decoração de ouro brilhante. Contudo, trata-se de um processo crítico que está na origem do aparecimento de defeitos na peça, nomeadamente o destacamento da película de ouro e a deformação da própria garrafa. Estes problemas conduzem a uma elevada taxa de refugo. A ocorrência destes defeitos nas garrafas está relacionada, principalmente, com as elevadas temperaturas de cura, que são próximas da temperatura de amolecimento do vidro cristal, mas também com a reduzida adesão entre a camada de ouro metálico e o vidro cristal.

Este tipo de decoração com tintas de metais nobres é utilizado há vários séculos para decoração de vidros e peças cerâmicas. Convencionalmente o processo de cura é feito por aquecimento num forno submetendo toda a peça decorada a temperaturas elevadas. Este é também o processo usado na fábrica *Atlantis*®.

De forma a minimizar os efeitos provocados pelos processos térmicos de cura necessários à decoração das peças de vidro cristal, neste trabalho é testado e estudado um processo alternativo de cura da tinta de ouro em vidro cristal utilizando a tecnologia laser.

O processamento e tratamento de superfícies com laser é um método relativamente bem estabelecido, principalmente no que diz respeito a superfícies metálicas, apresentando-se como sendo um dos métodos eficazes e promissores para ultrapassar as limitações dos métodos de cura em forno, uma vez que permite apenas o aquecimento local, evitando assim problemas inerentes ao aquecimento global das peças, em particular a deformações pirolásticas das peças.

Tendo em conta as considerações anteriores, no presente trabalho é feito o tratamento térmico das tintas utilizadas na decoração da garrafa *Rome* em substratos de vidro cristal,



Figura 1 – Garrafa *Rome* de vidro cristal decorada a ouro, produzida pela fábrica *Atlantis*®.

fornecidos pela fábrica, com um laser de *Nd:YAG* ($\lambda=1064\text{ nm}$), tentando assim solucionar os problemas relacionados com o amolecimento do vidro cristal, uma vez que se trata de um processo de tratamento localizado, rápido e de elevada reprodutibilidade.

É de salientar que o presente trabalho está inserido num projeto QREN (NUP:FCOMP-01-0202-FEDER-023274) da fábrica *Atlantis*® em conjunto com a Universidade Aveiro e do Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) com o objetivo de dar resposta aos problemas inerentes à produção de peças em vidro cristal, particularmente às garrafas *Rome* e *Louis XIII*, decoradas com metais preciosos, bem como ao desenvolvimento de novas técnicas e materiais de decoração.

Este documento está dividido em quatro partes. Na primeira faz-se uma breve apresentação dos problemas inerentes ao processo térmico de cura das garrafas *Rome*, na segunda parte faz-se uma introdução teórica da interação da radiação laser com a matéria, particularmente no que concerne a superfícies metálicas, numa terceira parte do trabalho é dada informação sobre o procedimento experimental onde são apresentados os métodos de caracterização utilizados bem como os resultados obtidos. Por último, são apresentadas as conclusões do trabalho e são feitas sugestões para desenvolvimentos futuros.

Desde a descoberta dos lasers em 1960 [1] que estes têm demonstrado um grande potencial de aplicação em diversas áreas da investigação e da indústria. A elevada aplicabilidade do laser deve-se às suas características únicas de feixe de radiação eletromagnético monocromático, direcional e coerente cujo comprimento de onda pode variar desde o ultravioleta ao infravermelho, com potências extremamente elevadas, que podem atingir até 10^{12} W [2].

A potência do laser é um dos parâmetros mais importantes a controlar, uma vez que o seu valor determina a aplicação desejada. Baixas potências são mais indicadas para aplicações nas áreas da comunicação, metrologia, impressão e entretenimento, enquanto os lasers de elevada potência são utilizados em áreas como a química, a medicina, o uso militar e como fonte de calor na engenharia de materiais [1, 2].

São diversas as vantagens do tratamento térmico com laser quando comparadas com processos convencionais: o laser é uma das fontes de luz com maior densidade de potência disponível; tem a capacidade de transferir com precisão grandes quantidades de energia em regiões específicas, permitindo o tratamento térmico localizado e evitando que o restante material envolvente seja afetado; é fácil dirigir e modelar o feixe; é um sistema de fácil automação; tem penetração térmica controlada e pode ser utilizado em materiais opacos ou transparentes nas mais diversas escalas de comprimento de onda [1, 2].

2.2 – Tratamento de superfícies com laser

Das diversas áreas de aplicação do laser, o tratamento de superfícies tem merecido uma especial atenção, em particular o aquecimento por laser para alteração das propriedades superficiais dos materiais, figura 3.

Atualmente, o tratamento superficial com laser engloba o aquecimento da superfície para endurecimento e recozimento, a fusão da superfície para homogeneização e processamento de estruturas com rápida solidificação, a alteração de superfícies de liga para obtenção de características como a resistência à corrosão e ao desgaste, o revestimento de superfícies para melhorar as propriedades térmicas do material, a texturização da superfície para melhorar a estética de pinturas, o revestimento de superfícies por deposição química LCVD (*Laser Chemical Vapour Deposition*) e por deposição física PLD (*Pulsed Laser Deposition*), o controlo de domínios magnéticos e ainda a limpeza, corte e marcação com laser [1].

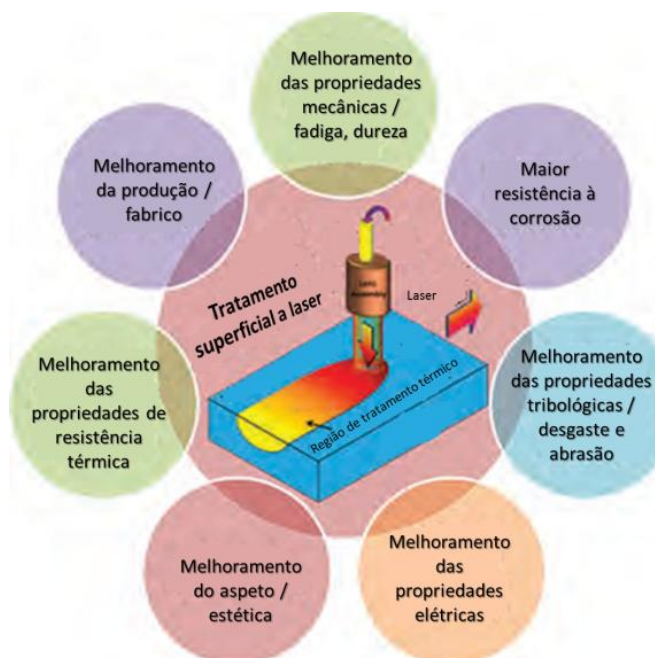


Figura 3 - Aplicações por modificação superficial a laser adaptado de [5].

O tratamento superficial de materiais por laser pode ou não envolver mudanças de fase, figura 4. Ocorre mudança de estado sólido para vapor, no caso das aplicações por corte, perfuração, deposição, revestimento e espectroscopia laser. As mudanças do estado sólido para líquido são observadas no caso da soldadura e revestimento. Não se observa mudança de fase, isto é permanece no estado sólido, em aplicações como o endurecimento de superfícies e recozimento.

Na interação com a matéria a radiação laser induz alterações na superfície que podem envolver apenas modificações na microestrutura do material ou a modificação da microestrutura e da composição do material [2].

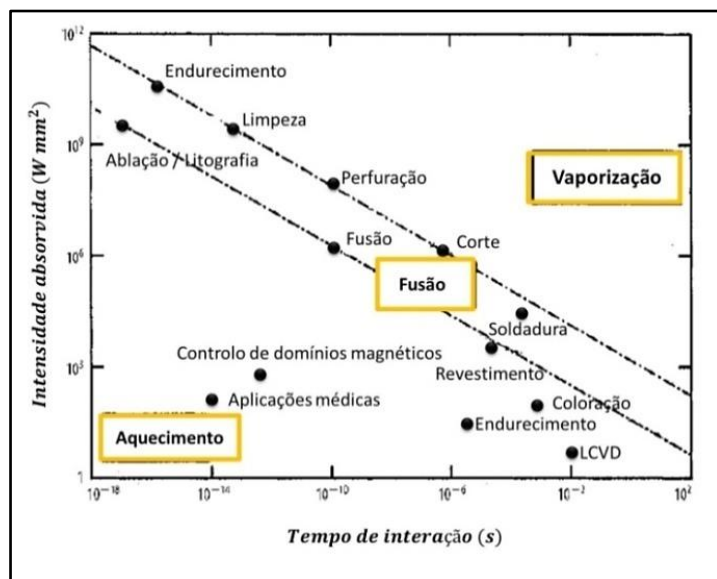


Figura 4 – Mapa dos tratamentos de superfície com laser. As linhas a tracejado representam a temperatura constante para os pontos de ebulição e fusão do ferro, adaptado de [1, 2].

A modificação superficial do material pode ser importante para muitas aplicações, como por exemplo, a aparência estética da superfície e as propriedades de absorção, as quais podem ser controladas alterando simplesmente a textura da superfície, figura 5. No entanto, a modificação de superfícies pode ser crítica devido às possíveis interações que ocorrem quer nas superfícies quer nas interfaces. Com efeito, a resposta do material à ação do feixe laser depende fortemente das condições de processamento, pelo que a escolha correta dos parâmetros é crítica pois deter-

mina o sucesso do processo e portanto a exequibilidade de alterar as propriedades desejadas dos materiais [6].

A adição de novos materiais na superfície existente (revestimento) por laser pode ser utilizada para alterar as características superficiais do material. Estes tratamentos permitem obter revestimentos com espessuras controladas e, com melhor acabamento superficial, ao contrário do que acontece com métodos tradicionais em forno. Com uma potência suficientemente elevada do laser, o processo pode levar à formação de uma camada de liga homogênea com melhores propriedades como, por exemplo, a dureza, a resistência à corrosão e ao desgaste, figura 5 a) [7, 8].

O PLD (*Pulsed Laser Deposition*) é uma técnica cada vez mais usada pois é muito adequada para a produção de películas finas uma vez que proporciona uma boa adesão entre o filme e substrato, mesmo à temperatura ambiente, devido à formação de espécies de elevada energia no plasma durante o processo de ablação a laser [9]. Nesta técnica de crescimento a energia dos fótons do laser pulsado interagem com o material alvo que pode ser sólido ou líquido, resultando na remoção do material. Esta remoção significativa de material ocorre acima de um determinado limiar de densidade de energia. O material removido é depositado num substrato onde é condensado para formar uma película. A flexibilidade do comprimento de onda que permite a ablação da maioria dos materiais e a taxa de crescimento controlada

são algumas das vantagens deste processo [10]. Esta técnica tem aplicações na optoelectrónica, nomeadamente como método de crescimento de filmes de *CdTe* para aplicações fotovoltaicas [9].

A limpeza a laser é aplicada principalmente na remoção de óxidos da superfície de revestimentos, na remoção de gorduras e tintas, como promotora de adesão, em pré-tratamentos de soldadura e na remoção de partículas de dimensões muito reduzidas da superfície de substratos delicados, tais como bolachas de silício para a indústria de semicondutores. Este tratamento superficial utiliza a intensa radiação laser para remover de forma seletiva e controlada os contaminantes da superfície, deixando o substrato praticamente inalterado [7].

A texturização de superfícies com laser é dos tratamentos superficiais mais utilizados [1, 7]. Esta técnica é utilizada para melhorar as propriedades da interface do material, por exemplo em discos rígidos magnéticos que exigem superfícies texturizadas para reduzir o atrito, figura 5 b). Em outros casos a texturização da superfície com radiação laser confere adesão em superfícies de contacto, por exemplo no fabrico de aços para a indústria automóvel, onde é necessário um controlo das propriedades da superfície da chapa de aço para melhorar a adesão e aparência da tinta. A texturização superficial é também utilizada na alteração das propriedades óticas superficiais, como por exemplo no aumento da absorção e diminuição da reflexão para um melhor desempenho de dispositivos semicondutores [7].

A texturização é também utilizada na área da medicina, nomeadamente na produção de próteses. O processamento de próteses está atualmente bem desenvolvido e tem demonstrado bons resultados. Contudo, a vida útil de utilização do implante é ainda limitada, 10 – 15 anos, apresentando problemas relacionados com o desgaste e consequente acumulação de detritos de partículas que origina frequentemente respostas inflamatórias. De modo a ultrapassar estes problemas, tem-se recorrido à alteração da superfície do implante sem alteração das propriedades em volume através do processamento com radiação laser, permitindo assim melhorar a adesão celular à superfície do biomaterial da prótese [7, 11, 12].

Em suma, com o tratamento com radiação laser é possível modificar as propriedades da superfície de um material de modo a melhorar o seu desempenho para uma dada aplicação. O laser é uma ferramenta flexível que permite controlar a

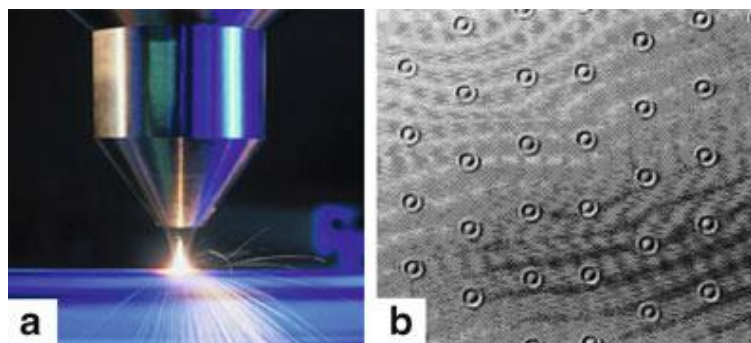


Figura 5 - a) Revestimento tratado a laser, **b)** Micrografia da texturização superficial de um disco rígido [7].

energia transferida e a área processada do material. Uma grande variedade de respostas do material pode ser alcançada, dependendo dos parâmetros de processamento utilizados, através da alteração das propriedades físico - químicas, estrutura cristalina, microestrutura e morfologia.

2.3 – Interação da radiação laser com a matéria

No processamento de materiais com laser é fundamental compreender os mecanismos de interação com a matéria, nomeadamente no que diz respeito à absorção da radiação eletromagnética do laser pelo material, uma vez que o conhecimento destes mecanismos permite a determinação dos parâmetros e condições a utilizar no processo.

A radiação laser absorvida pelo material depende de vários parâmetros, que envolvem as propriedades do próprio feixe laser (como a intensidade, comprimento de onda, polarização e ângulo de incidência) e as propriedades do material (como a composição química, rugosidade da superfície, defeitos e impurezas do material e a temperatura a que este se encontra) [13].

Quando a radiação eletromagnética incide na superfície do material, uma parte da radiação é refletida pela interface devido à descontinuidade do índice de refração e outra parte é absorvida pelo material. Dependendo da natureza e espessura do material, uma parte da radiação pode ainda ser transmitida. A intensidade da radiação que é absorvida é dada pela lei de *Beer – Lambert*, equação 1:

$$I = I_0 e^{-\beta z} \quad (\text{Eq.1})$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente, z corresponde à distância percorrida pela radiação no material, β é o coeficiente de absorção (que depende do meio e do comprimento de onda da radiação) e irá variar de acordo com os mesmos parâmetros que afetam a refletividade, ou seja, depende do índice de refração (n) e do coeficiente de extinção (k), através da equação 2 [1, 6]:

$$\beta = \frac{4\pi n k}{\lambda_0} \quad (\text{Eq.2})$$

Para que o uso do laser seja possível no tratamento de superfícies metálicas é necessário que a radiação eletromagnética seja convertida no material em energia térmica. A quantidade de energia convertida vai ser determinada pela absorção da radiação eletromagnética pelo material, a qual ocorre devido a vários processos de colisão envolvendo eletrões, fonões da rede, impurezas e defeitos da estrutura [13].

No caso dos metais, a radiação é absorvida principalmente pelos eletrões livres que constituem um “gás de eletrões”. Estes eletrões podem oscilar sem perturbar a estrutura atômica do metal bombardeado. Quando a radiação eletromagnética incide na superfície do metal, os eletrões livres da superfície vibram em fase, gerando um campo elétrico com diferente fase da radiação incidente. Desta forma, o “gás de eletrões” reduz a penetração da radiação no material até à escala das dezenas de nanómetros. Assim, a absorção será um fenómeno essencialmente de superfície e por isso, com forte dependência das características da superfície metálica, nomeadamente, da rugosidade, oxidação ou contaminação da superfície [1].

No caso de superfícies rugosas, a radiação incidente é submetida a fenómenos de dispersão segundo diferentes orientações do feixe originando a reflexão difusa do feixe. Já as impurezas e os defeitos da superfície podem ser responsáveis por fenómenos locais de inten-

sa absorção e consequentemente o sobreaquecimento que poderá conduzir a alterações localizadas indesejadas [14].

Quando a radiação incide no material a energia dos fótons incidentes podem originar transições dos elétrons inter e intrabandas. Se o estado para o qual o elétron for excitado se encontrar na mesma banda de energia, a excitação é designada por transição intrabanda. Se a energia do fóton é superior à energia de excitação entre bandas, então há transição de elétrons interbandas [15]. No primeiro caso, a absorção pelos elétrons livres no metal é descrita pelo modelo de *Drude* [13].

Este modelo foi desenvolvido no início de 1900 a partir do pressuposto que a dinâmica dos elétrons pode ser descrita como a que é exibida por elétrons livres acelerados pelo campo elétrico e amortecidos por colisões com fônons, com outros elétrons ou imperfeições da rede. Neste modelo, os fótons de baixa energia são absorvidos dando origem a transições energéticas dentro da banda de condução do metal. Desta forma, a absorção de *Drude* pode escrever-se da seguinte forma:

$$A_D \cong \frac{2}{\omega_p \tau} \left[1 - \frac{1}{8\omega^2 \tau^2} \right] \quad (\text{Eq.3})$$

onde, A_D é absorção de *Drude*, ω_p é a frequência de plasma dos elétrons livres, τ o tempo médio entre colisões e ω a frequência da radiação. Para frequências na região do visível e infravermelho próximo a absorção de *Drude* é dada pela expressão seguinte [13]:

$$\text{regime } (\omega_p \tau \gg \omega \tau \gg 1): A_D(\theta_i = 0^\circ) \sim \frac{2}{\omega_p \tau} \quad (\text{Eq.4})$$

As transições interbandas ocorrem entre as bandas de valência e condução. A energia mínima do fóton para que ocorra transição interbanda para estados vazios perto da energia de *Fermi* (ϵ_f) é designada de limite de transição interbandas. O limite de transição interbandas é dependente da estrutura de bandas e portanto do material. No caso dos metais as bandas de energia dos elétrons sobrepõem-se à energia de *Fermi* (ao contrário dos materiais isoladores e semicondutores) permitindo que as mesmas estejam parcialmente preenchidas.

Para os metais de transição as bandas *s/d* cruzam-se e é necessária uma energia igual ou superior à energia de *Fermi*, para que ocorram transições interbandas entre as bandas *d* e *s* e transições intrabandas nas bandas *d* e *s*. Para os metais nobres, como é o caso do ouro, este tipo de transições envolvem energias na gama do visível – ultravioleta onde a energia limite de transição interbandas é elevada, uma vez que o limite das bandas *s* ou *p* é inferior ao nível de *Fermi*, e só a banda *s* é praticamente preenchida, figura 6 [14-16]. Assim, a menor energia de transição

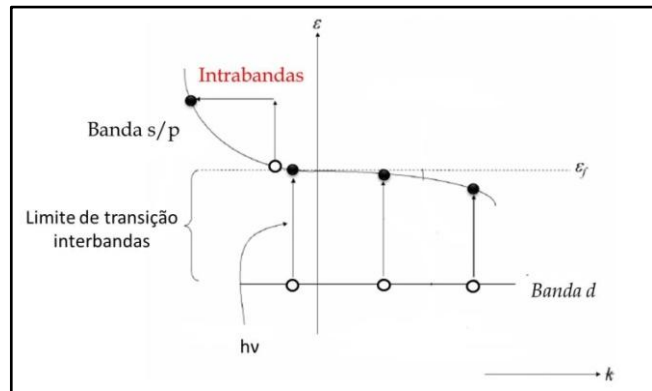


Figura 6 - Esquema de uma transição intrabandas e várias transições interbandas de um metal nobre, adaptado [15].

entre as bandas d e s/p é muito elevada para estes metais.

A figura 7 apresenta a absorção de diferentes metais em função do comprimento de onda. A capacidade de absorção dos metais tende a diminuir com o aumento do comprimento de onda da radiação. Nos metais nobres como a prata e o ouro a absorção diminui muito rapidamente para comprimentos de onda na região do visível, enquanto que para metais de transição como o ferro as mudanças na absorção são mais suaves e expandem-se para a gama do infravermelho.

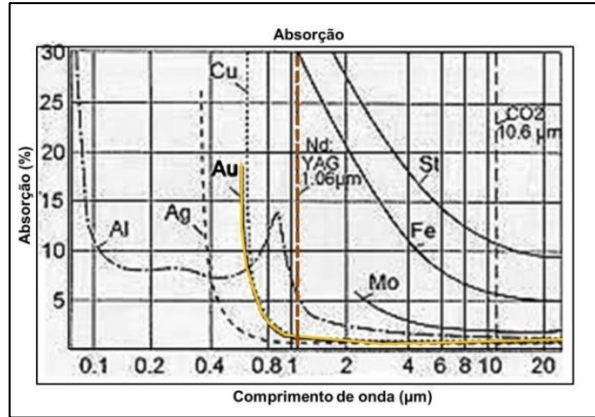


Figura 7 - Dependência da absorção com o comprimento de onda para diferentes metais, adaptado [14].

A profundidade ótica de penetração da radiação laser, δ , é definida pelo coeficiente de absorção, α , $\delta = 1/\alpha$, [6].

As frações da radiação eletromagnética refletida, absorvida e transmitida pelo material estão correlacionadas e podem ser traduzidas pela equação 5, onde R corresponde à componente refletida pela superfície, A a absorvida e T a transmitida:

$$\text{Materiais transparentes: } R = 1 - (T + A) \quad (\text{Eq.5})$$

Os materiais opacos, como os metais, só transmitem apenas quando muito finos. Desta forma é possível estabelecer uma correlação apenas entre as componentes de absorção e reflexão da radiação para estes materiais, equação 6, [1]:

$$\text{Materiais opacos: } R = 1 - A \quad (\text{Eq.6})$$

A refletividade para uma incidência normal ($\theta_i = 0^\circ$) da radiação laser num metal pode ser determinada pelo índice de refração n e o coeficiente de extinção k , equação 7 [1]. Os valores desta refletividade, nos metais na gama espectral do ultravioleta – visível variam tipicamente entre 0,40 – 0,95 e na região do infravermelho entre 0,90 – 0,99 [6].

$$R = \frac{[(1-n)^2 + k^2]}{[(1+n)^2 + k^2]} \quad \text{e} \quad A = \frac{4n}{(1+n)^2 + k^2} \quad (\text{Eq.7})$$

As relações de *Fresnel* descrevem o comportamento da radiação quando esta se propaga entre meios diferentes. Para o caso dos metais é possível escrever as relações fundamentais que mostram a dependência da reflexão com a polarização e o ângulo de incidência da radiação laser, equações 8 e 9 [17]:

$$R_s = \frac{[n - \cos \theta_i]^2 + k^2}{[n + \cos \theta_i]^2 + k^2} \quad (\text{Eq.8})$$

$$R_p = \frac{\left[n - \frac{1}{\cos \theta_i}\right]^2 + \kappa^2}{\left[n + \frac{1}{\cos \theta_i}\right]^2 + \kappa^2} \quad (\text{Eq.9})$$

onde θ_i corresponde ao ângulo de incidência e os índices s e p referem-se à radiação polarizada linearmente perpendicular e linearmente paralela ao plano de incidência, respetivamente.

Capítulo 3 – Processo de douramento a laser

Ao longo deste capítulo vai ser descrito e analisado o processo de douramento a laser das amostras estudadas neste trabalho. As amostras utilizadas são ilustrativas das várias etapas do processo de decoração das garrafas *Rome* fabricadas pela empresa *Atlantis*[®]. Todos os materiais utilizados, nomeadamente as tintas de decoração e os substratos de vidro cristal foram fornecidos pela *Atlantis*[®], garantindo desta forma uma aproximação ao processo real de fabrico das referidas garrafas.

As amostras cedidas são de vidro cristal da *Atlantis*[®] e têm todas as mesmas dimensões $(2 \times 2) \text{ cm}^2$.

No presente trabalho, foram disponibilizadas 6 tipo de amostras diferentes, que representam as diferentes etapas do processo de decoração das garrafas *Rome* fabricadas na *Atlantis*[®].

3.1 – Processo de fabrico das garrafas *Rome*

O processo de fabrico das garrafas *Rome* é composto por três fases: produção das peças de vidro cristal, pintura manual e tratamento térmico.

Para obter o vidro cristal são necessárias matérias-primas de elevada pureza. A sílica, o carbonato de potássio e o óxido de chumbo são os principais componentes da mistura, que conferem as características específicas do vidro cristal, em particular a transparência e o brilho. Além

da qualidade das matérias-primas, a etapa de fusão é crítica para se obter um vidro cristal de elevada qualidade e requer atenção especial. Convencionalmente este processo ocorre num forno, a temperatura superior de 1000°C transformando a mistura das matérias-primas numa massa fundida de vidro cristal, figura 8. Por arrefecimento controlado e recorrendo a ferramentas e moldes adequados dá-se forma às mais variadas peças.



Figura 8 – Gota de vidro cristal fundido retirada do forno com uma cana de sopro.

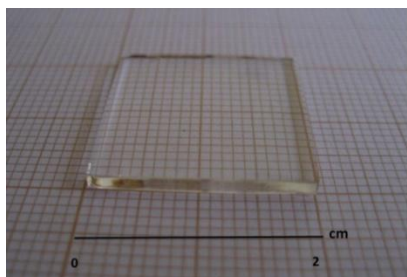


Figura 9 – Amostras vidro cristal (amostra nº0).

A amostra da figura 9 é um exemplo dos substratos utilizados neste estudo e tem as mesmas características do vidro cristal *Atlantis*[®] usado nas garrafas *Rome*.

Obtidas as peças em vidro cristal, estas são depois decoradas a ouro.

A decoração a ouro das garrafas *Rome* é feita de

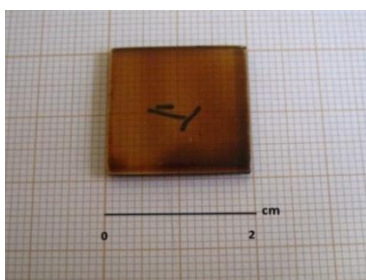


Figura 10 - Amostra de vidro cristal com uma camada de tinta de ouro pincel (amostra nº1).

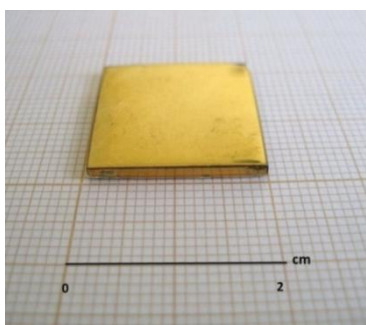


Figura 11 - Amostra de vidro cristal com uma camada de tinta de ouro pincel curada num forno contínuo (amostra nº2).

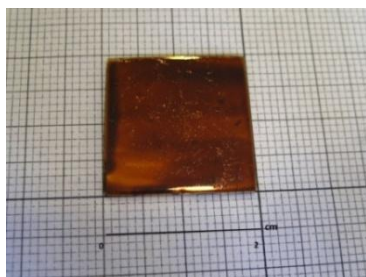


Figura 12 - Amostras de vidro cristal curada com uma nova camada de tinta de ouro pintada (amostra nº3).

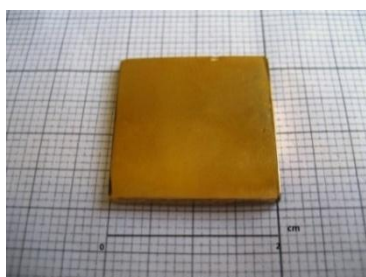


Figura 13 - Amostra de vidro cristal com segunda camada de ouro pintada e curada (amostra nº4).

dois modos, por aplicação de um decalque e por pintura manual com pincel onde o decorador utiliza uma plataforma giratória no qual a peça é colocada.

O processo de decoração das garrafas inicia-se com a pintura utilizando tinta de ouro pincel sobre o vidro cristal, sendo posteriormente aplicados os decalques nas paredes laterais das garrafas.

Uma vez que a decoração manual com pincel, localizada na zona do gargalo das garrafas, é a que apresenta mais problemas, verificando-se em algumas situações o destacamento da película de ouro, a tinta de ouro pincel terá um destaque principal no presente trabalho e constituirá o primeiro objeto de estudo.

As garrafas depois de pintadas são sujeitas a um tratamento térmico, processo vulgarmente designado por cura, num forno contínuo durante algumas horas a uma temperatura próxima do amolecimento do vidro cristal, que ronda os 600 °C. A amostra da figura 11 é representativa desta etapa.

Sobre a amostra curada no forno com uma camada de tinta de ouro é feita uma nova pintura, figura 12, a qual é também sujeita a um tratamento térmico, numa mufla estática a uma temperatura semelhante à da primeira cura. A segunda pintura tem como objetivo garantir a opacidade da película metálica. Na figura 13 é apresentada a amostra representativa desta etapa de cura.

Para finalizar o processamento das garrafas *Rome* é efetuado ainda um terceiro tratamento térmico onde é adicionada uma pastilha de sulfato de amónio, $(NH_4)_2SO_4$, dentro da garrafa, sendo esta selada posteriormente.

Durante o tratamento o sulfato de amónia é decomposto termicamente, entra em contacto com as paredes internas do recipiente e promove a lixiviação do chumbo do vidro da garrafa para valores considerados aceitáveis pela norma.

A garrafa *Rome* destina-se acolher uma bebida para consumo alimentar, desta forma a percentagem de chumbo no interior da garrafa tem que ser controlada e reduzida de acordo com o estipulado por lei, uma vez que este elemento é perigoso para saúde. O vidro cristal é caracterizado pela percentagem de chumbo presente, contendo pelo menos 24%. O vidro cristal *Atlantis*® contém cerca de 30% de chumbo. Este último tratamento

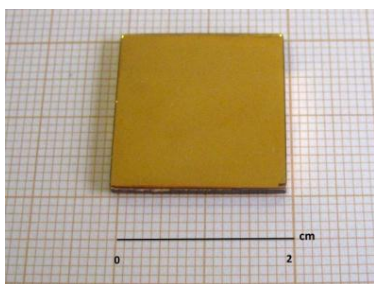


Figura 14 - Amostra sujeita ao tratamento térmico com a pastilha de sulfato de amônio (**amostra nº5**).

térmico é efetuado igualmente numa mufla mas a uma temperatura inferior às operadas anteriormente, não excedendo os 400 °C. A figura 14 apresenta uma amostra após esta etapa de tratamento térmico.

3.2 – Decoração do vidro cristal com tinta de ouro para pincel

De todos os elementos de metais preciosos, o ouro (*Au*) tem sido o mais utilizado para a decoração de cerâmicas e vidros, devido ao fascínio que este metal sempre despertou. A aplicação do ouro na decoração de peças tem uma longa história [18] e inicialmente fazia-se através da aplicação de uma folha de ouro em cerâmicos, posteriormente a forma de ouro em pó e atualmente utilizando um filme de ouro, obtido a partir de tintas de ouro líquido [19].

De acordo com a literatura, as formulações das tintas de ouro líquido tradicionalmente utilizadas na decoração de peças de vidro correspondem a misturas de compostos organometálicos com mercaptídeos de ouro, resinas, óleos essenciais e ceras. A concentração de ouro líquido nestas formulações pode variar entre os 4% e os 25 % em peso de ouro puro. A tinta de ouro geralmente apresenta uma cor escura e, por isso, designa-se geralmente por ouro preto, é viscosa e com odor forte característico dos solventes, resinas, óleos e ceras presentes na tinta. O filme de ouro formado após a cura deste tipo de tintas pode apresentar entre 0,1 e 1 µm de espessura [19].

Os compostos organometálicos são constituídos por ligações ou interações, localizadas ou deslocalizadas, entre grupos orgânicos e átomos metálicos. Estes compostos são utilizados para diversos fins e são caracterizados por possuírem a capacidade de isolar um metal puro ou o composto metálico, quando decompostos por aquecimento a temperaturas elevadas, permitindo a obtenção de metais de elevada pureza [20].

A decomposição dos organometálicos é gradual e normalmente ocorre até aos 300 °C antes da fase de metalização da película que ocorre habitualmente entre 450 e os 750°C, dependendo da formulação da tinta. No caso de tintas de vidro cristal esta temperatura pode ir até aos 600 °C [19].

Os mercaptídeos de ouro, precursores da tinta, demonstram um elevado grau de estabilidade nas formulações das tintas de ouro para a decoração utilizada na indústria. Trabalhos realizados com o uso de mercaptídeos de ouro (I) na produção de tintas foram reportados pela primeira vez por *Ballard* em 1947 [21].

Estes compostos, podem ser utilizados em conjunto com mercaptídeos de prata (*Ag*) e outras adições de metais, tais como bismuto (*Bi*), crómio (*Cr*), ródio (*Rh*), índio (*In*) e vanádio (*V*), com o objetivo de melhorar a cor, controlar o tamanho de grão e aumentar adesão ao substrato [19].

Os mercaptídeos têm pelo menos dois átomos de hidrogénio (*H*) ligados ao átomo de carbono (*C*) adjacente ao enxofre (*S*), RCH_2SH , figura 15.

De acordo com os trabalhos desenvolvidos por *Fitch*, [19] o uso de mercaptídeos de ouro (I) primário, secundário e terciário como fonte de ouro dentro das formações líquidas orgânicas de ouro, depende do tipo de aplicação que se pretende.

Os mercaptídeos de ouro demonstraram dentro das aplicações decorativas, capacidades quase ilimitadas para variar o grupo *R* que podem ser radicais alcalinos, no complexo $Au - S - R$, permitindo o controlo de propriedades importantes, como a solubilidade numa gama larga de solventes. De acordo com a literatura, os mercaptídeos de ouro primário exibem fraca solubilidade em todos os solventes, enquanto que os mercaptídeos secundários apresentam solubilidade variável. Dependendo da natureza dos substituintes de *R* e os mercaptídeos de ouro terciário por norma exibem uma elevada solubilidade em orgânicos, tais como o xileno, óleos essenciais e terpenos [19].

As temperaturas de decomposição dos mercaptídeos de ouro dependem do grupo *R* e variaram entre 105 °C e 250 °C [18].

Para a obtenção de um filme metálico, as tintas depois de aplicadas nos substratos são sujeitas a tratamentos térmicos sendo o aquecimento convencionalmente feito num forno.

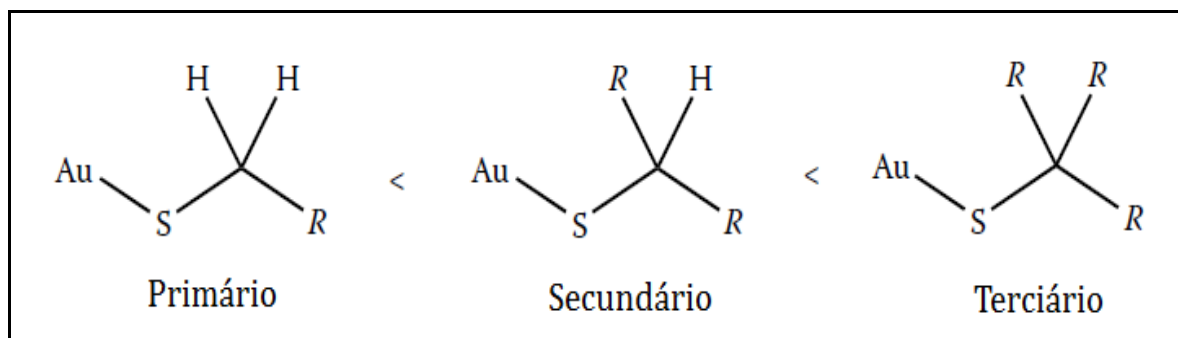


Figura 15 – Tendência da solubilidade dos mercaptídeos de ouro primário, secundário e terciário, [19].

Segundo *Deram et al* [22], para a obtenção de um filme de ouro decorativo brilhante, é necessário que ocorra a transformação e decomposição do ouro líquido, o que normalmente acontece para temperaturas inferiores a 350 °C. Acima desta temperatura dá-se a formação e organização de um filme metálico. O filme metálico cristalino começa a formar-se por volta dos 300 °C e termina por volta dos 600 °C. Durante este processo ocorrem perdas de massa, devido à queima dos compostos orgânicos, e dá-se a formação da película metálica com algumas centenas de nanómetros de espessura.

Em suma, o processo térmico a que é sujeita a tinta de ouro líquido pode então ser descrito por três etapas: uma primeira que ocorre até aos 200 °C onde há a decomposição das resinas e organometálicos presentes na tinta; uma segunda onde se verifica a transição de ouro líquido para filme metálico que ocorre até cerca dos 450 °C e finalmente a obtenção de um filme fino e homogéneo de ouro até à temperatura aproximada de 600 °C [22].

A tinta de ouro pincel utilizada pela *Atlantis®* para a decoração das garrafas na zona do gargalo, figura 16, é da marca *Jonhson & Matthey®*. De acordo com a ficha de segurança fornecida pelo fornecedor, esta é definida como uma

“ solução de compostos orgânicos, metais preciosos, resinas/ceras, uma mistura de solventes orgânicos e óleos essenciais ”.



Figura 16 - Gargalo da garrafa *Rome* decorada com tinta de ouro pincel.

Tabela 1 - Resumo de alguns componentes da tinta de ouro para pincel de acordo com a ficha de segurança.

Componentes	Quantidade (%)	Temperatura ebulição / decomposição (°C)	Fórmula molecular	Função na tinta
Nafta de baixo ponto de ebulição	10 – 25	130 – 155		Solvente
Extrato de eucalipto	2,5 – 3	130 - 270	C ₈ H ₁₅ NO ₆	Resina
Xileno, mistura de isómeros, puro	2,5 – 3	137 - 140	C ₈ H ₁₀	Solvente
Mercaptídeo pinanilo de prata	1 – 3	105 – 270	C ₁₀ H ₁₇ AgS	Organometálico
p-ment-1-eno-8-ol	1 – 3	218	C ₁₀ H ₁₈ O	Solvente
Ácido naftênicos, sais de vanádio	1 – 3	238	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	Solvente suspen- sor de vanádio
Álcool benzílico	1 – 3	205	C ₇ H ₈ O	Solvente
Extrato de rosmaninho	1 – 2,5			Resina
Óleo de lavanda	1 – 2,5			Óleo essencial
Anetole	0,3 – 1	235	C ₁₀ H ₁₂ O	Solvente
1,2,3,4 - tetrahidronaftaleno	0,3 – 1	207	C ₁₀ H ₁₂	Solvente
2- etil-hexanoato de crómio	0,3 – 1	228	C ₂₄ H ₄₅ CrO ₆	Organometálico
Pin-2(3)-eno	0,3 – 1	155 - 156	C ₁₀ H ₁₆	Solvente
Terpinoleno (mistura de hidro- carbonetos de terpeno)	< 0,5	184	C ₁₀ H ₁₆	Solvente
1,2 – diclorobenzeno	< 0,5	179	C ₆ H ₄ Cl ₂	Solvente
Essência de terebentina (mix.)	< 0,5	153 - 175	C ₁₂ H ₂₀ O ₇	Solvente
Extrato de Lariço-europeu (<i>Larix europaea</i>)	< 0,5			Resina
1-fenilazo-2-naftol	< 0,5	130	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O	Solvente

Na Tabela 1 são apresentados os compostos constituintes da tinta de ouro pincel que foram possíveis de identificar e caracterizar pelos dados fornecidos. De acordo com esta informação, verifica-se a existência de uma grande diversidade de solventes que apresentam temperaturas máximas de decomposição da ordem dos 270 °C.

Segundo o fornecedor, a tinta tem ainda organometálicos de ouro e prata na proporção de *Ag/Au* de aproximadamente 0,1 (fração atômica). A adição de prata (*Ag*) na tinta tem como objetivo principal conferir uma cor amarela mais acentuada e aumentar a adesão entre

película decorativa e o substrato. Existe ainda informação de que a quantidade de solventes orgânicos na tinta presente é de 28,8 %.

Assim, pode afirmar-se que a tinta de ouro pincel *Jonhson & Matthey*® é bastante semelhante às referidas na literatura, ou seja trata-se de uma tinta de ouro líquido constituída por organometálicos de metais preciosos, solventes, resinas e óleos essenciais [19, 22].

Como foi referido anteriormente, as tintas de ouro líquido são conhecidas por serem constituídas por uma mistura de diversos componentes. A fim de compreender o comportamento físico de decomposição e metalização da tinta usada neste estudo, foi realizada uma análise termogravimétrica (ATG) à tinta.

A análise térmica abrange uma variedade de técnicas que registam as alterações físicas e químicas que ocorrem numa amostra quando esta é sujeita a alterações da temperatura [23, 24]. Este tipo de análises pode ser feito numa gama ampla de temperaturas, em materiais nos estados sólido ou líquido e requer pequenas quantidades de material. Neste tipo de análise é ainda possível controlar a atmosfera durante o ensaio.

A análise termogravimétrica (ATG) é a técnica de análise térmica que regista a variação da massa, Δm , da amostra em função da temperatura e/ou tempo enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de alteração de temperatura. A variação da massa com a temperatura de uma amostra está relacionada com fenómenos físicos e químicos, tais como absorção, oxidação, redução, adsorção e decomposição. Contudo, podem também ocorrer eventos sem perda ou ganho de massa como é o caso da fusão, cristalização e transição vítrea [24].

As curvas termogravimétricas (TG) só apresentam eventos térmicos cuja variação de massa está envolvida. A análise dos resultados permite inferir sobre a estabilidade térmica do material. Essencialmente, a análise termogravimétrica é realizada numa microbalança colocada num forno com controlador de temperatura e um computador que faz o registo das perdas e ganhos de massa.

A fim de interpretar a curva termogravimétrica de forma mais eficiente é comum recorrer-se à derivada da curva termogravimétrica (DTG). A curva DTG corresponde à primeira derivada da curva de variação da massa em função da temperatura, dm/dT , ou tempo, dm/dt . A curva DTG estabelece novas possibilidades para ensaios quantitativos, uma vez que a área do pico sob a curva DTG é proporcional à variação da massa.

Uma série de inflexões são obtidas na curva DTG em função das etapas que envolvem a variação de massa na curva TG. O ponto de maior intensidade em cada uma das inflexões da curva DTG corresponde à temperatura em que a respetiva reação está a ocorrer mais intensamente. A ausência de variação na TG origina um patamar horizontal na curva DTG [24].

A análise termogravimétrica da tinta de ouro pincel foi feita reduzindo a tinta a pó após secagem numa estufa à temperatura de 90 °C durante 72 h. O estudo foi realizado no intervalo de temperaturas entre 50 °C e 750 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de ar.

Na figura 17 são apresentadas as curvas de TG e DTG da tinta de ouro em pó. Para determinar a perda de massa na tinta calculou-se a área de cada pico da curva derivada obtida por ajuste aos valores experimentais.

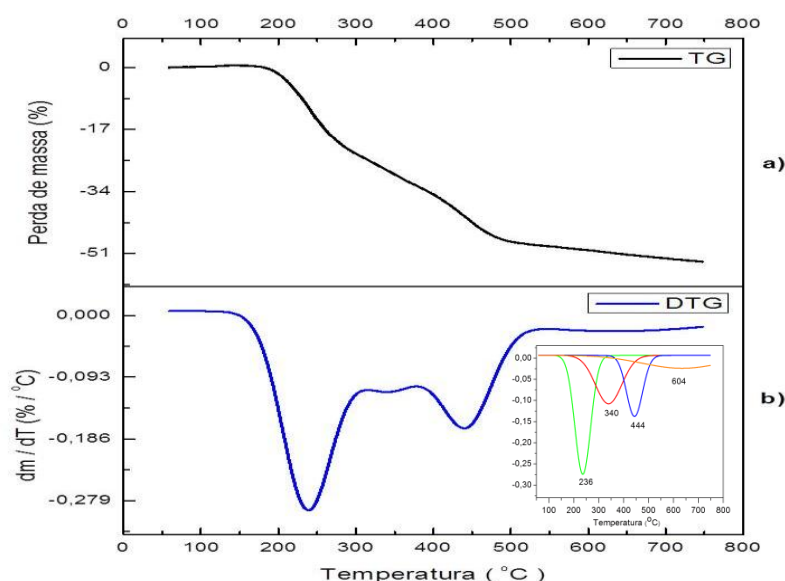


Figura 17 – a) Curva de termogravimetria (TG), **b)** curva de termogravimetria derivada (DTG). Na figura b) é também representada a curva DTG obtida por ajuste à curva TG.

Fazendo a análise da curva de termogravimetria observa-se uma perda de massa total de cerca de 53 %. Esta perda ocorre essencialmente na gama de temperatura entre os 150 °C e os 500 °C. Na Tabela 2 são apresentadas as perdas de massa correspondente a cada uma das curvas apresentadas na inserção da figura 17 b).

Tabela 2 – Valores de temperatura correspondentes ao máximo de cada pico e respetiva área e perda de massa real.

Temperatura (°C)	Área (%)	Perda de massa real (%)
236	43	23
340	29	15
444	23	12
604	5	3

Os resultados obtidos confirmam a existência das três zonas de perda de massa correspondentes às fases de decomposição da tinta descritas anteriormente. Assim sendo, a primeira zona corresponde à decomposição da maioria dos solventes orgânicos presentes na tinta, nomeadamente resinas e organometálicos e é observada a aproximadamente 236°C [22, 25]. A segunda zona, a ~ 340 °C, corresponde ao início da metalização da película de ouro, enquanto que à temperatura aproximada de 444 °C se dá a eliminação quase completa dos compostos de carbono e a formação da película metálica de ouro. Este perfil de decomposição da tinta de ouro líquido em três etapas é semelhante ao descrito na literatura [19, 22, 25].

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) permite analisar a superfície da amostra varrendo-a com um feixe de eletrões acelerados por uma diferença de potencial elétrico. Os eletrões interagem com a amostra produzindo sinais que

contêm informações sobre a topografia da amostra, composição química e estrutura. A imagem é formada ponto a ponto através de um processo de varrimento do feixe eletrônico na superfície da amostra.

A interação do feixe com a superfície da amostra produz elétrons secundários, elétrons retrodispersados e raios X. Os diferentes sinais permitem obter uma imagem topográfica da superfície da amostra, imagem de contraste de número atômico e informação química (EDS, *Energy Dispersive Spectroscopy*) local na amostra.

Uma vez que o SEM utiliza elétrons no seu modo de operação são necessários dispositivos que permitam a deflexão e focagem do feixe. Para tal, usam-se lentes eletromagnéticas, que consistem em pares de pólos magnéticos em forma cilíndrica com os orifícios coaxiais equipados com bobinas percorridas pela corrente elétrica.

As amostras para serem analisadas no SEM têm de apresentar uma superfície eletricamente condutora. Quando tal não acontece é necessário depositar-se um filme condutor sobre as amostras a analisar [26].

As amostras foram preparadas e analisadas no microscópio SEM *SU-70* da marca *Hitachi*®, operando com uma tensão de aceleração de 15 kV e 25 kV.

Recorrendo ao sistema de EDS acoplado ao SEM foi efetuada a análise química da tinta de ouro para pincel após secagem. Desta forma foi possível identificar e quantificar os elementos presentes na tinta figura 18.

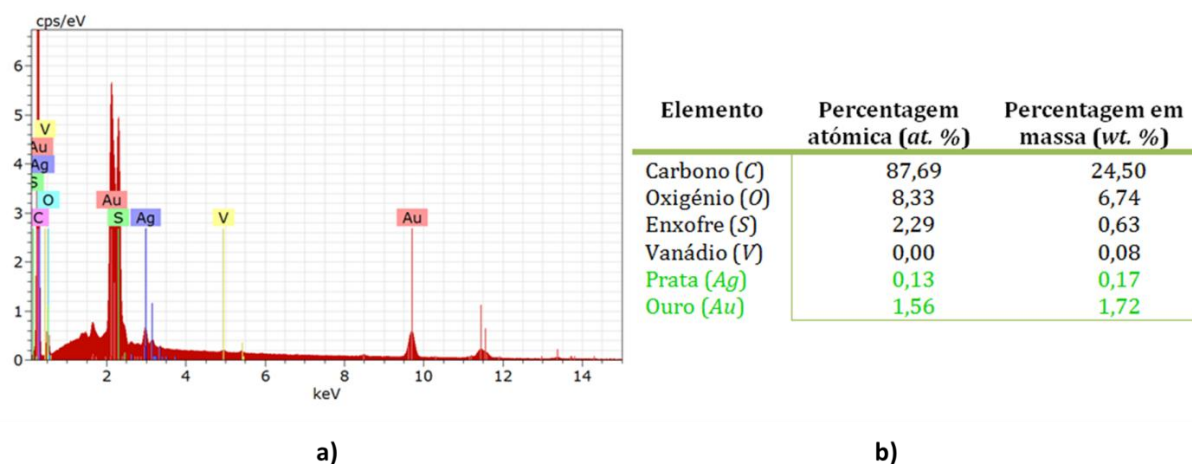


Figura 18 - a) Espetro de EDS da tinta de ouro para pincel com a identificação dos elementos presentes, **b)** Tabela com as percentagens dos elementos calculadas a partir do espetro em a).

O espetro de EDS, figura 18 a) confirma a presença dos elementos enxofre e vanádio para além do ouro e da prata, sendo a concentração de vanádio na tinta muito pequena em relação aos restantes elementos. Os elementos identificados são típicos das formulações das tintas de ouro descritas na literatura [19, 22]. A quantificação dos elementos da tinta, figura 18 b) permitiu comprovar que a razão Ag/Au (12 at.%) é próxima da indicada pelo fabricante (10 at.%).

3.3 – Processo de douramento a laser

No processo de douramento convencional as peças são sujeitas a um tratamento térmico a temperaturas elevadas a fim de promover a decomposição e volatilização dos compostos orgânicos e conferir a adesão da película metálica ao substrato através de um processo de difusão. O facto de se sujeitar a peça, em particular a garrafa de vidro cristal a temperaturas elevadas leva a que ocorra a deformação pirolástica da mesma. Este problema poderá ser minimizado ou mesmo eliminado se o processo de cura da tinta de ouro for realizado por meio de outras fontes de energia, que não o forno, de modo a promover o aquecimento localizado e superficial da peça. Nesta perspetiva, a tecnologia laser revela-se como uma alternativa promissora.

A informação na literatura que utiliza a radiação laser na cura de tintas para aplicações decorativas é praticamente inexistente. No entanto, nos últimos anos têm sido desenvolvidos trabalhos na área da microeletrónica que utilizam o laser como fonte de energia, para a produção de micropistas condutoras de ouro para a indústria de circuitos integrados que são produzidas por meio da cura de tintas de ouro [27]. Esta técnica proporciona um tratamento de cura rápido, local e controlado, protegendo o substrato, uma vez que a energia do laser é diretamente absorvida pelas micropistas impressas no substrato.

No presente trabalho, o processo de cura da tinta de ouro aplicada ao vidro cristal da *Atlantis*® foi realizado recorrendo a um laser de *Nd:YAG* (*Continuum*®) com comprimento de onda de 1064 nm.

3.3.1 – Laser Nd:YAG

Sendo o laser o equipamento fundamental para a realização do presente trabalho no que concerne à cura das tintas de ouro para a decoração das garrafas de vidro cristal *Rome* produzidas pela *Atlantis*®, torna-se importante perceber o funcionamento básico do laser, nomeadamente o laser de *Nd:YAG* que foi usado no âmbito deste projeto.

O laser de *Nd:YAG* (*Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet*) é um laser de estado sólido que utiliza iões de terras raras como meio ativo para obtenção de radiação laser com elevada potência. Os iões terras raras encontram-se numa matriz hospedeira, matriz esta com propriedades óticas, mecânicas e térmicas adequadas para resistir às condições severas de operação. Neste caso, os iões terras raras utilizados são iões neodímio (Nd^{3+}) e encontram-se na matriz de aluminato de ítrio, vulgarmente designado por granada de ítrio e alumínio *YAG* ($Y_3Al_5O_{12}$) [3].

O mecanismo de emissão do laser *Nd:YAG* baseia-se num esquema de bombeamento de quatro níveis, figura 19, isto é, o ião Nd^{3+} é excitado por radiação policromática, lâmpada *flash*, para um nível muito largo em energia e tempo de vida curto, ou seja o nível 4. A inversão da população ocorre entre os níveis 3 e 2. À temperatura ambiente a transição dominante, do nível 3 para o 2, ocorre a 1064 nm com emissão de radiação na região do infravermelho [3]. O laser de *Nd:YAG* pode funcionar em modo contínuo (*CW – Continuous wave*) ou em modo pulsado.

O laser de *Nd:YAG* da marca *Continuum*® utilizado no presente trabalho, foi utilizado em modo contínuo, emitindo com um comprimento de onda de 1064 nm, potência média máxima de 50 W, diâmetro de feixe de 4 mm, divergência de 5 mrad e perfil de feixe retangular.

3.3.2 – Montagem experimental e parâmetros estudados

Dada a ausência de informação na literatura sobre o douramento com laser para aplicações decorativas, foi necessário explorar vários parâmetros do processo de cura, nomeadamente a potência do laser, o tipo e velocidade de varrimento do feixe e a distância focal, visando encontrar as condições otimizadas para a cura da tinta de ouro das garrafas *Rome*.

O sistema utilizado para os ensaios de douramento é apresentado na figura 19. Este sistema é composto por um laser de *Nd:YAG* da marca *Continuum*®, que funciona em modo contínuo e com comprimento de onda de 1064 nm. O arrefecimento do equipamento é garantido por um fluxo de água em circuito fechado.

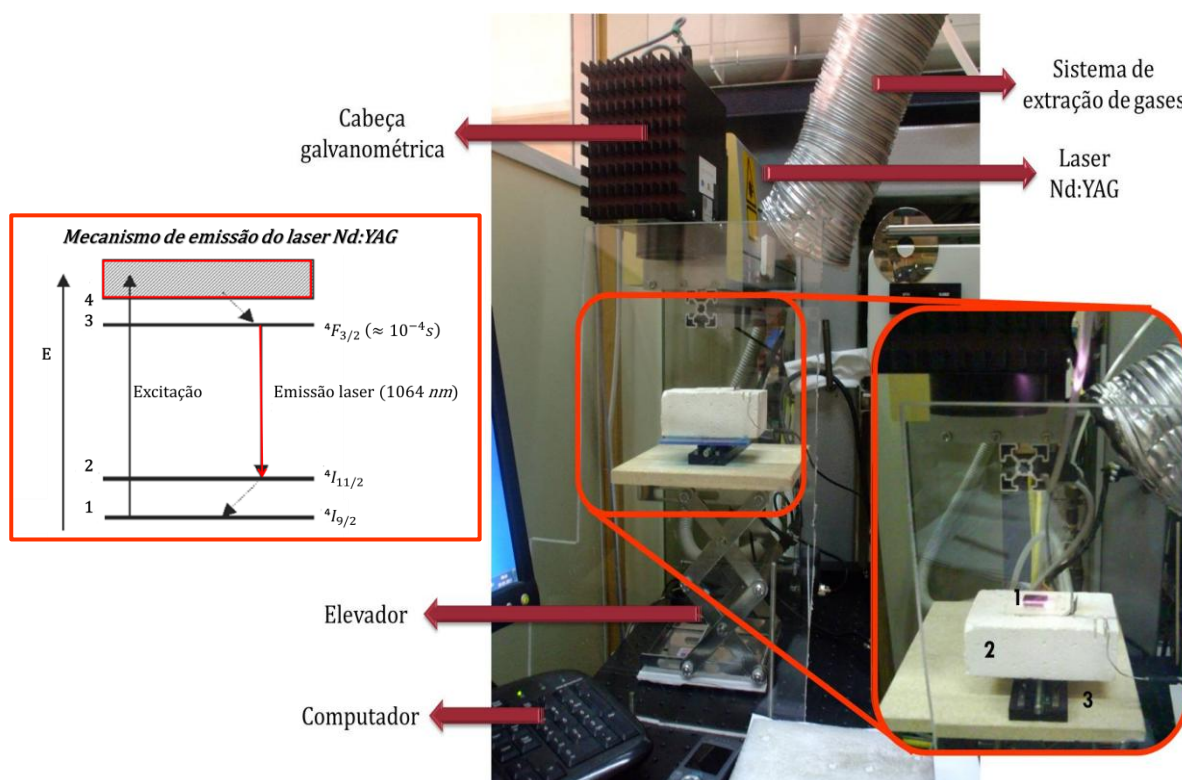


Figura 19 – Esquema do mecanismo de emissão do laser Nd:YAG e *setup* do sistema utilizado de douramento com laser de Nd:YAG: 1 – amostra a dourar, 2 – placa de aquecimento, 3 – mesa móvel.

O sistema é ainda composto por uma cabeça galvanométrica colocada a poucos centímetros de distância da saída do laser. Este equipamento é constituído por um conjunto de espelhos controlados por um computador e *software* específico que direcionam o feixe de modo a criar o padrão desejado.

Do sistema fazem ainda parte um elevador ajustável, que permite variar a distância até à amostra, uma mesa móvel que permite a movimentação da amostra, em alternativa ao

movimento do feixe controlado pela cabeça galvanométrica e uma placa de aquecimento onde é colocada a amostra sujeita a incidência laser. O sistema de aquecimento da amostra tem como propósito garantir que as amostras não sofrem choque térmico durante o aquecimento localizado promovido pela radiação laser incidente. De acordo com trabalhos já desenvolvidos dentro do grupo de investigação, observou-se que o vidro cristal quando sujeito a incidência da radiação laser tende a fraturar por ação de tensões térmicas excessivas.

Nos ensaios realizados com o laser de *Nd:YAG* foram utilizadas amostras de vidro cristal com uma camada de tinta de ouro pincel (amostra nº1), figura 10. Para iniciar o processo de douramento começou-se por definir os diversos parâmetros do processo a estudar neste trabalho, nomeadamente a corrente aplicada no laser, a distância da amostra à cabeça galvanométrica, a velocidade de varrimento do feixe e da mesa móvel, a temperatura da placa de aquecimento e o ângulo de incidência do laser sobre a amostra. Para estudar o processo de douramento com laser foram exploradas duas formas de varrimento:

- i. varrimento em linha, com o auxílio de uma mesa móvel;
- ii. varrimento com feixe móvel, com o auxílio da cabeça galvanométrica (varrimento em serpentina).

Na figura 20 apresenta-se um esquema dos vários parâmetros explorados para a tinta de ouro pincel.

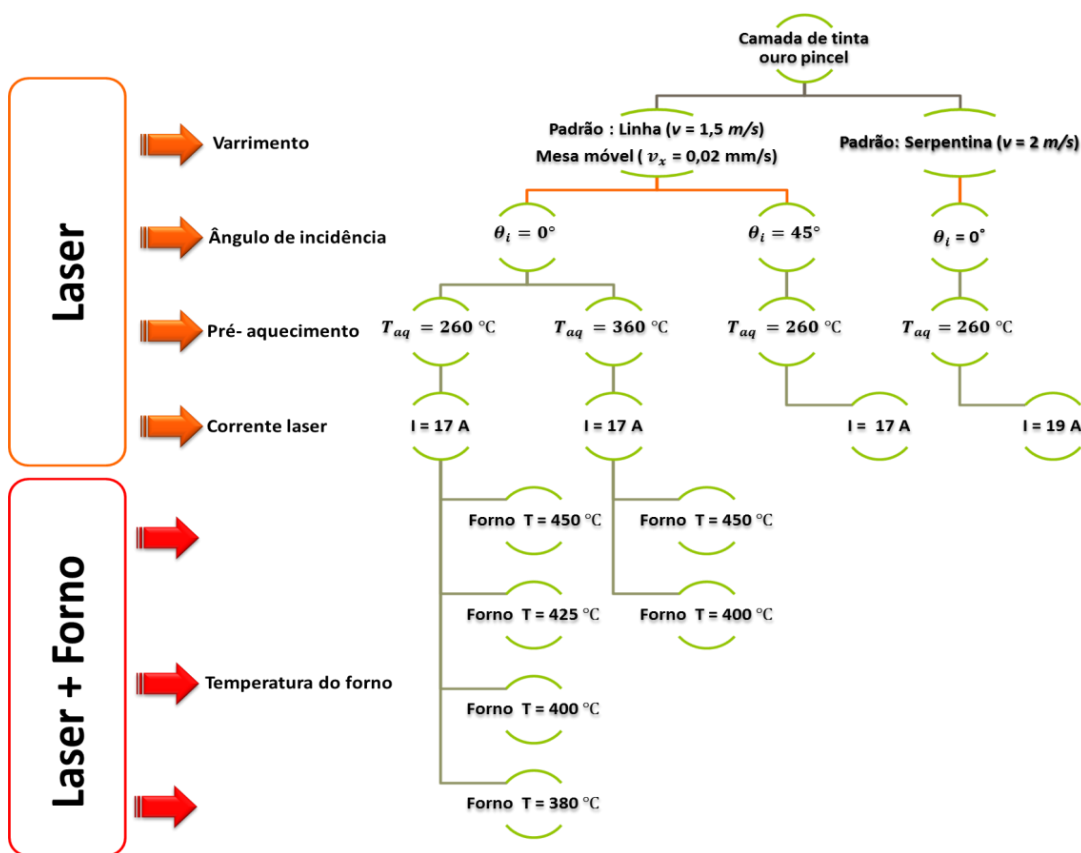


Figura 20 - Esquema dos parâmetros estudados no douramento a laser com a tinta de ouro pincel.

3.3.3 – Douramento a laser com feixe em linha

Neste modo de varrimento as amostras de vidro cristal com uma camada de tinta de ouro pincel foram colocadas sobre uma placa de aquecimento que se encontra sobre uma mesa móvel. Nesta modalidade é necessário definir um padrão de varrimento, o qual é efetuado pela cabeça galvanométrica, figura 21.

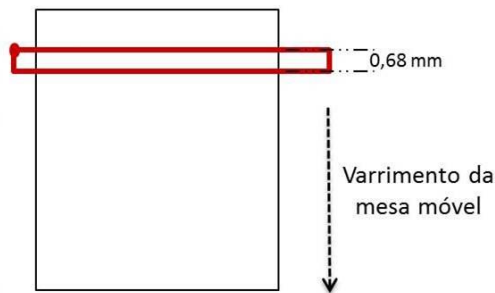


Figura 21 – Padrão de varrimento em linha sobre a mesa móvel.

Na primeira fase de testes e de definição de limites experimentais, as amostras foram colocadas à distância focal da cabeça galvanométrica, $f = 16 \text{ cm}$, com incidência normal da radiação laser, $\theta_i = 0^\circ$. No entanto, verificou-se que esta configuração conduzia a uma elevada concentração da radiação laser e, conseqüentemente, ao aumento excessivo da temperatura do substrato de vidro cristal e evaporação total da tinta de ouro pincel. Para evitar esta situação, os ensaios seguintes foram realizados fora do foco (cerca de 1 cm abaixo do foco). A opção por afastar a amostra da cabeça galvanométrica é justificada pela redução da contaminação das lentes do equipamento durante a decomposição dos componentes orgânicos constituintes da tinta.

Um outro fator que cedo se revelou crítico foi a espessura e heterogeneidade da camada de tinta de ouro pincel. Com efeito, verificou-se que as zonas com excesso de tinta tinham uma decomposição mais intensa, revelando a superfície do vidro cristal. A solução para este problema passou por proceder-se a uma otimização do processo de pintura manual com pincel, figura 22, evitando excessos de tinta. Esta etapa do processo deixou de ser realizada na empresa *Atlantis*® e passou a ser executada na Universidade de Aveiro.

A velocidade de varrimento da mesa móvel, v_x , também demonstrou ser um outro parâmetro com influência no douramento das amostras. Os primeiros testes revelaram que para velocidades acima de $v_x = 0,03 \text{ mm/s}$ não se verificava qualquer douramento e que para a velocidade de $v_x = 0,01 \text{ mm/s}$ a concentração de radiação na amostra era excessiva levando à fratura das amostras.

Nesta primeira fase a corrente do laser *Nd:YAG* foi também ajustada, verificando-se que a metalização da camada de ouro pintada só ocorre para correntes superiores a $16,5 \text{ A}$. Para valores de corrente inferior não se observava qualquer alteração da camada pintada.

Outro parâmetro crítico foi o pré-aquecimento do substrato, o qual se revelou imprescindível para evitar a fratura do substrato. Os testes realizados permitiram concluir que a temperatura mínima da placa de aquecimento, T_{aq} , que garantia a integridade das amostras era 260°C . É de salientar que a placa de aquecimento foi mantida à temperatura definida du-

rante todo o processo de douramento e durante um período de pré-aquecimento, t_{aq} , de 5 minutos antes da incidência laser na amostra.

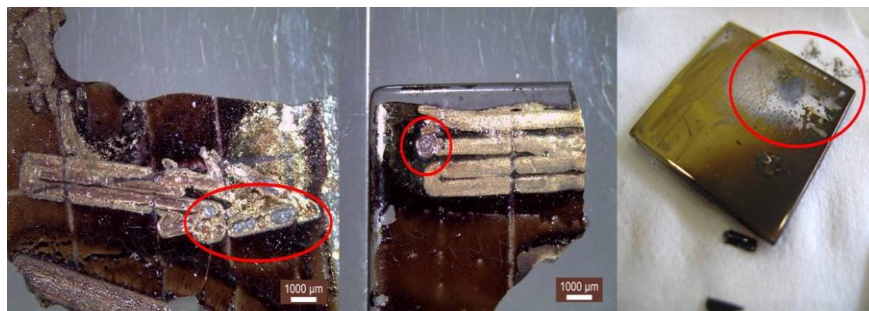


Figura 22 – Fotografias de amostras posicionadas no foco e com excesso de tinta de ouro.

Durante este período de pré-aquecimento com a placa de aquecimento e sem emissão laser verificou-se a libertação de odores fortes, próprios dos constituintes da tinta de ouro. De acordo com o referido anteriormente, a libertação de odores está relacionada com a decomposição de compostos orgânicos da tinta [22, 25]. Durante os testes observou-se que o feixe laser incidia na amostra pré-aquecida, ocorria a formação muito rápida do filme metálico na superfície da amostra segundo o padrão definido pelo movimento da mesa móvel, figura 23 a).

Neste modo de varrimento do feixe, o tempo de exposição à radiação laser necessário para que se forme o filme dourado é determinado pela velocidade da mesa móvel.

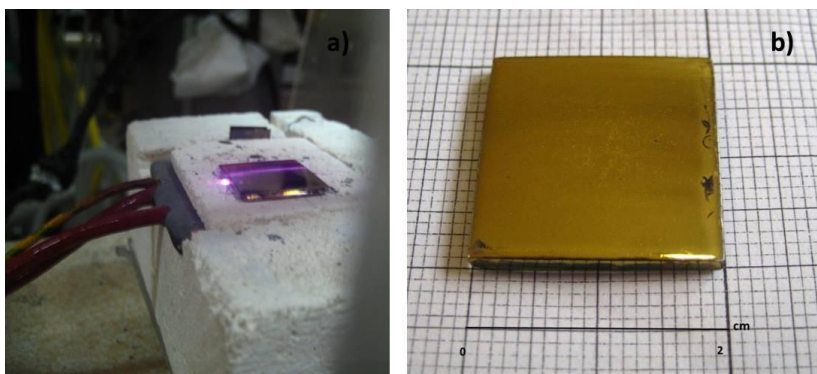


Figura 23 – a) Amostra de vidro cristal com camada de ouro pincel durante o processo de douramento no sistema de varrimento, b) Amostra dourada pelo processo descrito a).

De forma a comparar as características óticas dos filmes obtidos por cura com o laser e por cura pelo método convencional na fábrica *Atlantis*®, figura 11 (amostra nº2) e 13 (amostra nº4), as amostras preparadas por ambos os métodos foram caracterizadas por espectroscopia de UV/Vis, em particular através de medidas de refletância. Como foi referido no capítulo 2, quando a radiação interage com um objeto pode ser refletida, absorvida ou transmitida. Por norma a parte absorvida é transformada em calor ou em outra forma de energia e a parte refletida dispersa-se no espaço.

Nos materiais opacos, a luz não penetra e o parâmetro que caracteriza a capacidade do objeto refletir a energia radiante é designado por refletância, (R). A refletância de uma

superfície é então definida como sendo a razão entre o fluxo de energia refletido pela superfície (F_r) e o fluxo nela incidente (F_t) equação 10. Frequentemente a refletância (R) é apresentada sob a forma de um valor percentual.

$$R = F_r/F_t \quad (\text{Eq.10})$$

Para valores de refletância iguais a zero não ocorre a reflexão da radiação pela superfície. Pelo contrário, este parâmetro for igual a cem, a radiação é totalmente refletida pela superfície.

A reflexão da superfície pode ocorrer nas formas especular, em que o ângulo de reflexão é igual ao ângulo da radiação incidente ou de forma difusa onde o fluxo da radiação é refletido em diferentes direções, figura 24 a).

As medidas de refletância absoluta podem ser realizadas através de diferentes métodos, em particular com a utilização de uma esfera integradora. Este método é utilizado quando a esfera integradora recolhe e deteta a radiação proveniente de todas as direções, através de um processo que envolve múltiplas reflexões do feixe no seu interior, figura 24 b) [28].

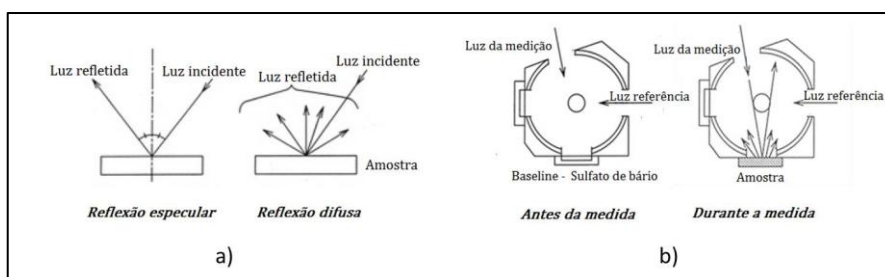


Figura 24 – a) Esquema das formas de reflexão de uma superfície, especular e difusa, **b)** Esquema da esfera integradora, antes e durante a medida.

No presente trabalho a aquisição dos espectros de refletância foi realizada utilizando o espectrofotómetro da marca *Shimadzu 3100*, instalado no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro. Este equipamento opera com radiação de comprimentos de onda entre 190 nm – 3200 nm. O valor de comprimento de onda a que ocorre na transição de lâmpada é selecionável na gama dos 282 nm – aos 393 nm, sendo a lâmpada utilizada a de deutério. O processamento de dados é feito pelo método de *Kubelka – Munk*, que permite uma relação linear da transformação para a absorvância a partir da transmitância ou refletância [29].

As medidas de refletância para as amostras curadas foram realizadas na gama de comprimentos de onda entre os 200 nm e os 900 nm, utilizando uma velocidade de varrimento média e uma *slit* de 12 nm. No início de operação do equipamento e/ou sempre que foram alterados os parâmetro de aquisição teve-se o cuidado de se fazer a calibração do sistema (*baseline*), utilizando como referência pó de sulfato de bário. Uma vez que havia interesse na aquisição da refletância difusa da superfície das amostras curadas utilizou-se a esfera integradora.

Um dos primeiros parâmetros analisados foi o efeito da potência do laser, mais concretamente o efeito da corrente elétrica aplicada ao laser. A figura 25 apresenta os espectros de refletância para as três correntes estudadas (16,5 A, 17,0 A e 18,0 A).

Da análise dos espectros de refletância obtidos nas amostras curadas com radiação laser gerada com diferentes valores de corrente, verifica-se que o perfil de refletância é semelhante ao das amostras de referência curadas no forno após a primeira e a segunda cura, amostras nº2 e 4, respetivamente. Os perfis obtidos são característicos do ouro [19] pois a partir dos 500 nm observa-se um aumento abrupto da refletância até aos 650 nm, tendendo depois a estabilizar. Contudo, verifica-se que as amostras curadas com laser apenas atingem máximos de refletância de aproximadamente 65 % a 75 % na região próxima do infravermelho (750 nm – 800 nm) enquanto as amostras de referência atingem valores de 90% a 95 %. Quanto ao efeito da corrente do laser no processo de cura observou-se que o melhor resultado foi obtido para a corrente de 17 A, a que corresponde um máximo de refletância de 75 %. Valores acima de 18 A conduzem à fratura por choque térmico das amostras devido à elevada concentração de energia laser na área definida pelo padrão, figura 21.

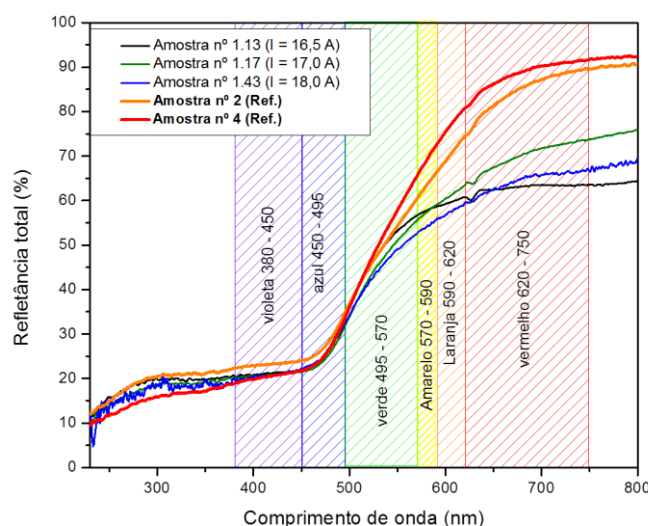


Figura 25 - Espectros de refletância das amostras curadas com laser para diferentes correntes, $I = 16,5$ A; 17,0 A e 18,0 A e amostras de referência (Ref.) curadas na fábrica Atlantis®.

As medidas de refletância obtidas para as várias amostras para a região do visível foram usadas para se determinar as coordenadas de cor e a respetiva cor associada.

A cor, enquanto fenómeno físico, depende das características da luz incidente, da natureza da superfície e da sua espessura. As coordenadas de cor podem ser obtidas para diferentes sistemas baseados em diferentes princípios, como os valores dos tristímulos X, Y e Z, as coordenadas de cromaticidade x e y e sistemas de espaço de cor como o CIE Lab* [30].

O CIE LAB, sistema de espaço de cor utilizado no presente trabalho, é um sistema de medição de cor desenvolvido pela CIE, “Comission Internationale de l’Eclairage” e adaptado em 1976. Este método expressa a cor nas coordenadas tridimensionais em L^* , a^* e b^* , onde L^* representa a luminosidade da superfície, correspondendo a uma escala de preto e branco, com os valores de zero quando nenhuma cor é refletida pela superfície e cem quando toda a

luz incidente é refletida. As coordenadas a^* e b^* dizem respeito à escala de intensidade da componente verde (negativo) e vermelho (positivo) e escala de intensidade da componente azul (negativo) e amarelo (positivo), respectivamente, figura 26 [31].

Através dos espectros de refletância obtidos, figura 25, foram determinadas as coordenadas de cor L^* , a^* e b^* (Tabela 3) por meio de uma função criada e implementada em *Matlab*®, com o objetivo de comparar quantitativamente a cor obtida das amostras curadas com laser e as fornecidas pela fábrica *Atlantis*®, que serviram de referência.

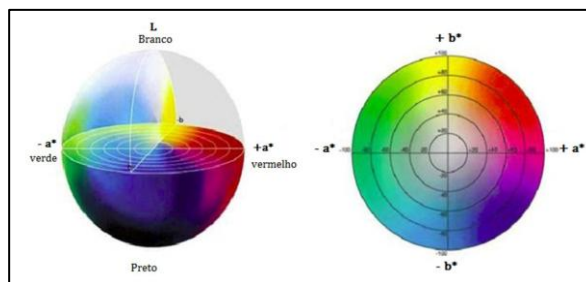







Figura 26 – Representação do espaço de cores do sistema Lab*.

Tabela 3 – Efeito da potência do laser nas coordenadas de cor Lab* das amostras curadas com laser e amostras curadas e na fábrica *Atlantis*®.

Amostra	Condições de cura	Cor obtida	Cor da referência
1.13	$T_{aq} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v_x = 0,02\text{ mm/s}$ $I = 16,5\text{ A}$	 $L^* = 79,03$ $a^* = 2,49$ $b^* = 32,13$	Amostra nº2  $L^* = 78,41$ $a^* = 10,22$ $b^* = 36,02$
1.17	$T_{aq} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v_x = 0,02\text{ mm/s}$ $I = 17\text{ A}$	 $L^* = 78,47$ $a^* = 4,89$ $b^* = 32,25$	Amostra nº 4  $L^* = 80,19$ $a^* = 11,49$ $b^* = 42,78$
1.43	$T_{aq} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v_x = 0,02\text{ mm/s}$ $I = 18\text{ A}$	 $L^* = 74,84$ $a^* = 4,71$ $b^* = 31,74$	

Analisando as coordenadas de cor obtidas nas amostras curadas com laser *Nd:YAG* e curadas no forno, verifica-se que o valor das coordenadas L^* e b^* são semelhantes aos das amostras referência. Contudo, coordenada a^* responsável pela intensidade da componente vermelha é bastante inferior à das amostras referência, verificando-se valores de a^* para o douramento com laser entre 2 e 5, valor bastante inferior ao da referência, que se aproxima de 10. Visualmente as amostras curadas com laser são indistinguíveis entre si, o que é consistente com a semelhança dos valores de coordenadas de cor.

O efeito da temperatura de aquecimento da placa foi também alvo de estudo no presente trabalho. Para tal, utilizaram-se amostras curadas com laser com uma corrente de $I = 17$

A e temperaturas de pré-aquecimento de 260 °C e 360 °C. Estas amostras estiveram às temperaturas definidas durante todo o processo de douramento e 5 minutos antes do início do processo. Na figura 27 são apresentados os espectros de refletância obtidos para este conjunto de amostras.

A análise dos espectros de refletância, figura 27, e das coordenadas de cor, Tabela 4, revela que a amostra tratada a 360 °C adquire melhor qualidade, pois apesar do máximo de refletância ser aproximadamente o mesmo, a cor aproxima-se mais das amostras de referência. Além disso, o filme curado a laser com o pré-aquecimento a 360 °C resistia mais ao manuseamento pois não riscava com tanta facilidade. Este comportamento era expectável pois o aumento da temperatura de pré-aquecimento promove uma maior decomposição da tinta e portanto um filme de melhor qualidade.

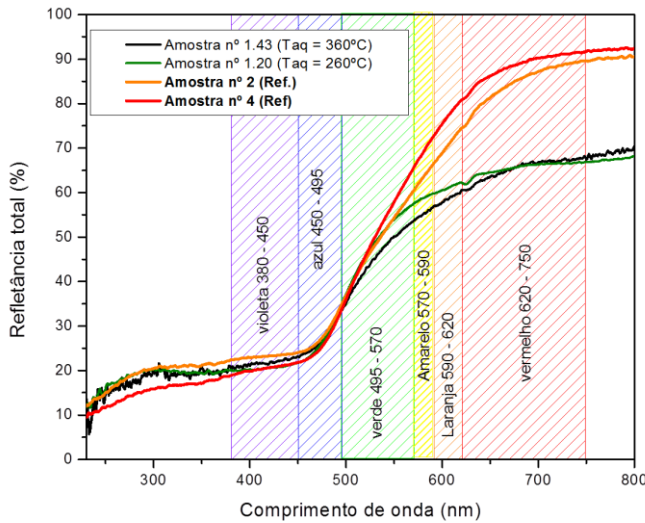






Figura 27 – Espectros de refletância das amostras curadas com laser com diferentes temperaturas de aquecimento, $T_{aq} = 360$ e 260 °C, e amostras curadas pelo método convencional na fábrica *Atlantis*®.

Tabela 4 - Coordenadas de cor Lab* das amostras curadas com laser a diferentes temperaturas de aquecimento do substrato e amostras curadas convencionalmente na fábrica *Atlantis*®.

Amostra	Condições de cura	Cor obtida	Cor da referência
1.43	$T_{aq} = 360$ °C $v_x = 0,02$ mm/s $I = 17$ A	 $L^* = 74,84$ $a^* = 4,71$ $b^* = 31,74$	Amostra nº2  $L^* = 78,41$ $a^* = 10,22$ $b^* = 36,02$
1.20	$T_{aq} = 260$ °C $v_x = 0,02$ mm/s $I = 17$ A	 $L^* = 79,56$ $a^* = 2,56$ $b^* = 33,10$	Amostra nº 4  $L^* = 80,19$ $a^* = 11,49$ $b^* = 42,78$

Como referido anteriormente, um dos problemas inerentes à decoração das garrafas Rome é a reduzida adesão do filme de ouro ao substrato de vidro cristal, que compromete o desempenho em serviço das peças decoradas.

De acordo com a literatura a adesão é definida como a condição em que duas superfícies são mantidas juntas por forças físico-químicas ou por meios mecânicos de fixação, ou ambos em conjuntos [32]. As forças de ligação podem ser de *van der Waals*, electrostáticas e /ou químicas. O grau de adesão depende do trabalho necessário para que os átomos/moléculas se separem na interface.

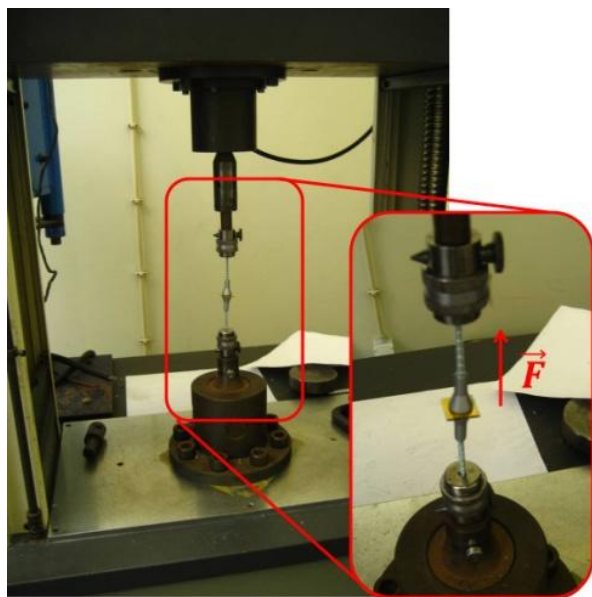


Figura 28 - Sistema de tração mecânica otimizado para as medidas de adesão das amostras em estudo.

De forma a comparar a qualidade da película de ouro relativamente à adesão ao substrato de vidro cristal, efetuaram-se medidas da força necessária para a remover o filme. Para tal, utilizou-se um sistema de tração mecânica, onde se aplicou uma carga uniaxial gradual na extremidade de um pino colado ao filme de ouro. Na outra face do vidro cristal foi colado outro pino recorrendo a uma cola comercial (*Loctite super cola3 pincel*), figura 28. A carga foi aumentada até que o filme de ouro se destacasse do vidro cristal. Estas medidas de adesão foram efetuadas utilizando uma máquina de ensaios mecânicos da marca *Shimadzu® AG – 25TA*. O ensaio foi realizado com uma velocidade do travessão de 5 mm/min.

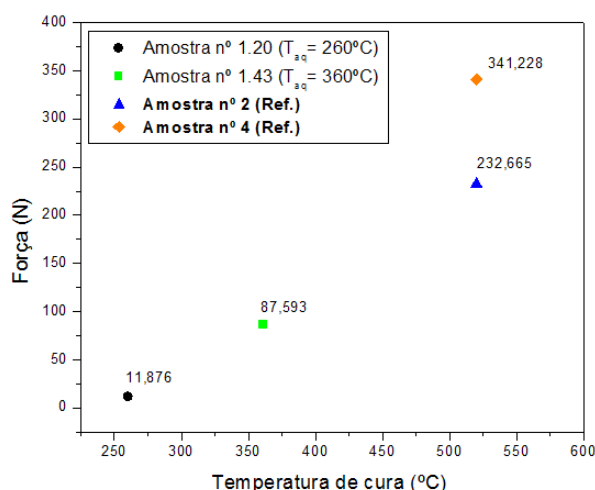


Figura 29 - Força máxima necessária ao destacamento da película de ouro do vidro cristal das amostras curadas a laser com $T_{aq} = 260$ e 360°C e amostras referência curadas na fábrica *Atlantis®*.

Na figura 29 é apresentada a força máxima que os filmes de ouro suportam antes de serem destacados do vidro cristal nas amostras curadas com laser com pré-aquecimento a 260°C e a 360°C e nas amostras referência. É de referir que estes resultados são meramente indicativos, pois apenas se efetuou um número muito reduzido de ensaios. Os resultados mostram que a força necessária para destacar o filme nas amostras metalizadas com laser aumenta com a temperatura de aquecimento do substrato dos 12 N ($T_{aq} = 260^{\circ}\text{C}$) para 88 N ($T_{aq} = 360^{\circ}\text{C}$), sendo contudo estes valores bastante inferiores aos das amostras curadas convencionalmente no forno, ~ 233 N e 341 N. Estes resultados permitem então concluir que as amostras cura-

das a laser apresentam uma reduzida adesão quando comparadas com as amostras referência. A maior adesão na amostra de 360 °C é consistente com a observação de menor riscagem com unha do filme. A reduzida adesão das amostras tratadas a laser poderá estar relacionada com uma decomposição incompleta dos constituintes da tinta na interface da película de ouro e o vidro cristal.

Na tentativa de promover uma maior decomposição da tinta estudou-se o efeito do ângulo de incidência do feixe laser sobre a amostra. Esta abordagem teve por base a informação existente na literatura sobre a cura de tinta de ouro na produção de micropistas para a indústria dos circuitos integrados com incidência laser a 45° [27]. Com base nesta informação



Figura 30 - Fotografia do esquema de processamento a laser das amostras cristal para incidência a 45°.

comparou-se o efeito do ângulo de incidência do feixe laser para incidência normal e a 45°, figura 30. Para este estudo, foram utilizadas as seguintes condições: $T_{aq} = 260\text{ °C}$, $I = 17\text{ A}$ e $v_x = 0,02\text{ mm/s}$.

Os espectros de refletância, figura 31, revelam que entre amostras curadas com laser para incidência de 45° há reprodutibilidade dos resultados, observando-se o máximo de reflexão para 60 - 62 %. Comparando os espectros de refletância das amostras curadas a 45 e a 0° verifica-se que, apesar de o perfil de refletância ser semelhante e típico do ouro, a amostra curada com incidência normal aproxima-se mais dos espectros das amostras referência, apresentando o máximo de reflexão de aproximadamente 70%.

Em termos de cor, Tabela 5, verifica-se que, as amostras processadas a 45° apresentam coordenadas de cor Lab* muito semelhantes, como seria de esperar tendo em conta os espectros de refletância.

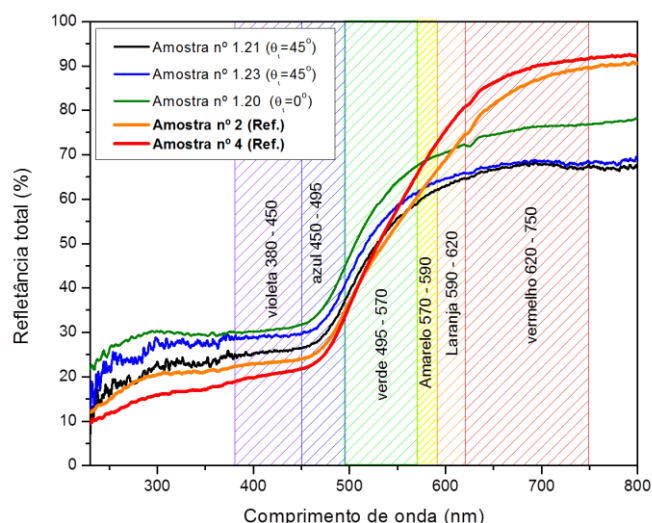
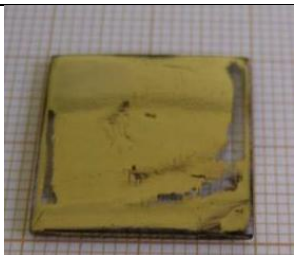


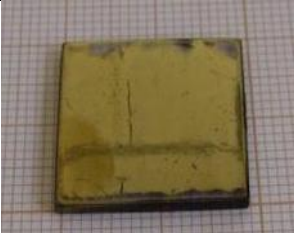







Figura 31 - Espectros de refletância das amostras curadas com laser para ângulos de incidência a 0° e 45° e das amostras curadas na fábrica Atlantis®.

Analisando os resultados de refletância e as coordenadas de cor Lab* obtidas para as amostras processadas com incidência laser a 45°, verifica-se que esta não será a melhor estratégia, pois os resultados ainda se encontram afastados das amostras referência. Além disso, devido à inclinação do substrato e à menor viscosidade da tinta e alta temperatura este sistema apresenta ainda o inconveniente da tinta de ouro líquido escorrer ao longo da amostra durante o pré-aquecimento e provocar heterogeneidades na película final.

Tabela 5 - Coordenadas de cor Lab* das amostras curadas com laser para diferentes ângulos de incidência e amostras curadas convencionalmente na fábrica Atlantis®.

Amostra	Condições de cura		Cor obtida	Cor da referência
1.21	$T_{aq} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v_x = 0,02\text{ mm/s}$ $I = 17\text{ A}$ $\theta_i = 45^{\circ}$		 $L^* = 77,86$ $a^* = 3,91$ $b^* = 31,12$	Amostra nº2  $L^* = 78,41$ $a^* = 10,22$ $b^* = 36,02$
1.23	$T_{aq} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v_x = 0,02\text{ mm/s}$ $I = 17\text{ A}$ $\theta_i = 45^{\circ}$		 $L^* = 77,54$ $a^* = 2,60$ $b^* = 30,42$	Amostra nº 4  $L^* = 80,19$ $a^* = 11,49$ $b^* = 42,78$
1.20	$T_{aq} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v_x = 0,02\text{ mm/s}$ $I = 17\text{ A}$ $\theta_i = 0^{\circ}$		 $L^* = 79,56$ $a^* = 2,56$ $b^* = 33,10$	 $L^* = 80,19$ $a^* = 11,49$ $b^* = 42,78$

3.3.4 - Douramento a laser com feixe móvel (serpentina)

No trabalho efetuado no âmbito deste trabalho, estudou-se ainda outro modo de varrimento do feixe laser. Para o efeito, foi definido um padrão em forma de serpentina, em que o feixe que faz um varrimento sobre a amostra recorrendo à cabeça galvanométrica, figura 32, estando a amostra imóvel.

Durante os ensaios neste modo de varrimento foi necessário ajustar os parâmetros adquiridos anteriormente com o varrimento com a mesa móvel, nomeadamente a corrente do laser e a velocidade de varrimento da cabeça galvanométrica, figura 33.

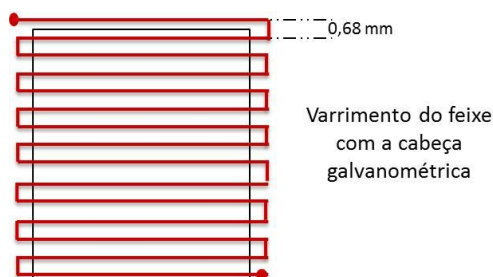


Figura 32 – Padrão em forma de serpentina no modo de varrimento do feixe com cabeça galvanométrica.

No processo de douramento anterior, com mesa móvel, a função da cabeça galvanométrica foi apenas de definir uma linha que se desloca com uma velocidade de varrimento pré definida de $v = 1,5 \text{ m/s}$, sendo o avanço do varrimento garantindo pelo deslocamento da mesa. Neste modo de varrimento em que é o feixe que se move sobre a amostra fixa, foi necessário estabelecer limites na velocidade de varrimento do feixe.

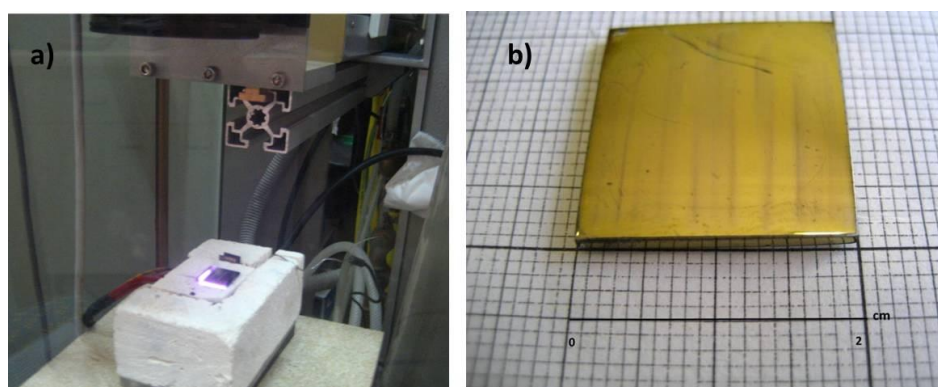


Figura 33 – **a)** Amostra de vidro cristal com camada de ouro pincel durante o processo de douramento no sistema de varrimento feito unicamente pela cabeça galvanométrica, **b)** Amostra dourada pelo processo de varrimento em serpentina.

Os testes efetuados neste modo de varrimento demonstraram que para velocidades inferiores a 2 mm/s o varrimento é demasiado lento, originando um douramento escuro não uniforme. Além disso, observa-se a eliminação da tinta de ouro em algumas zonas, figura 34. Verificou-se ainda que, a corrente do laser tem que ser superior à utilizada no modo de varrimento em linha, da ordem dos $I = 19 \text{ A}$, pois utilizando correntes inferiores não se verificou qualquer douramento das amostras.

É de ainda salientar que, ao contrário do varrimento em linha, o tempo de exposição laser para que se verifique a metalização do filme é importante. Contudo, este parâmetro é de difícil controlo uma vez que depende da espessura da camada de tinta pintada e consequente quantidade de componentes a decompor. Dos testes efetuados utilizando este tipo de varri-

mento, o tempo estimado para que ocorra metalização é de aproximadamente 20 a 30 minutos.

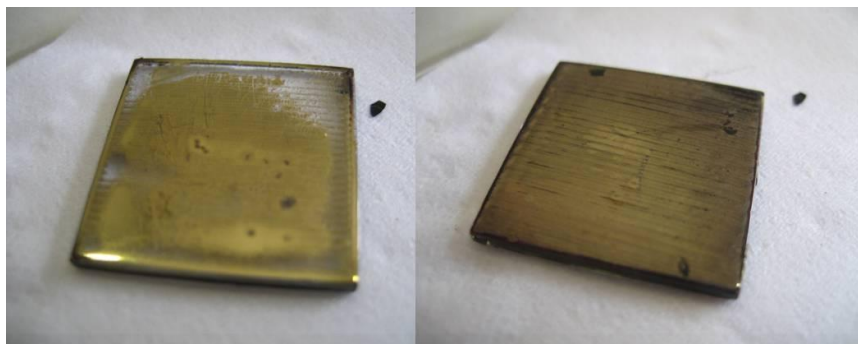


Figura 34 – Fotografias das amostras em que a velocidade de varrimento da cabeça galvanométrica utilizada era inferior a 2 m/s.

Na figura 35, são apresentados os espectros de refletância das amostras curadas com laser utilizando os dois modos de varrimento (em linha e na forma de serpentina) e das amostras de referência curadas no forno da fábrica *Atlantis*®.

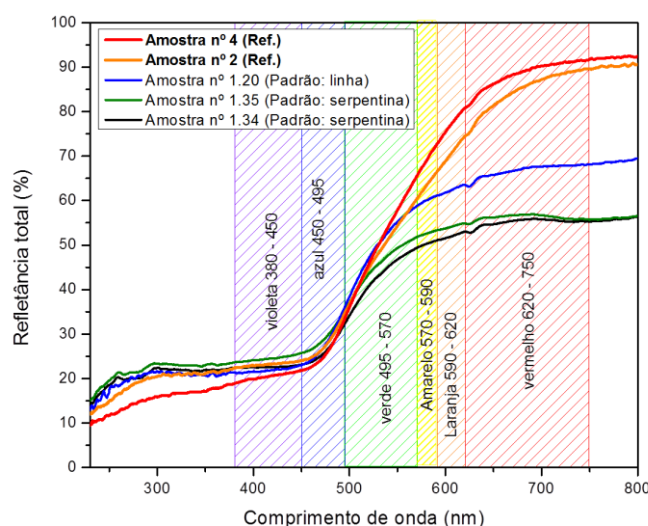
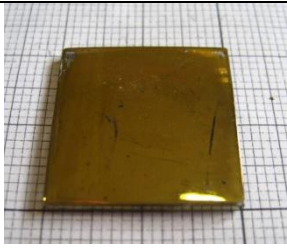


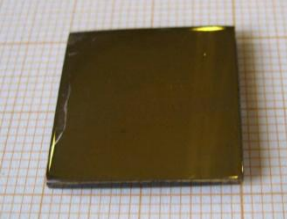


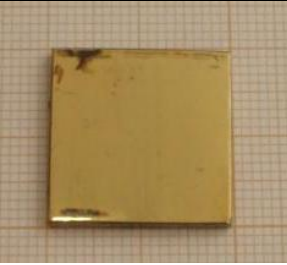



Figura 35 – Comparação dos espectros de refletância das amostras curadas no modo de varrimento com auxílio da mesa móvel e varrimento feito unicamente pela cabeça galvanométrica e das amostras curadas na fábrica *Atlantis*®.

Analisando os espectros verifica-se que os resultados são reprodutíveis para as amostras curadas utilizando o padrão em forma de serpentina, e tal como nos ensaios anteriores, o perfil de refletância entre amostras é semelhante e típico do ouro. Verifica-se ainda que para as amostras curadas com este varrimento o máximo de refletância é inferior ao varrimento em linha, atingindo um valor máximo de aproximadamente 55 %. As coordenadas de cor Lab*, Tabela 6, das amostras curadas com padrão serpentina são muito semelhantes, mas quando comparadas com a amostra curada com laser com o auxílio da mesa móvel apresentam menos luminosidade, coordenada L*, o que lhes confere uma cor mais escura, visível a olho nu.

Tabela 6 - Coordenadas de cor Lab* das amostras curadas com laser em diferentes modos de varrimento e amostras curadas na fábrica *Atlantis*[®].

Amostra	Condições de cura		Cor obtida	Cor da referência
1.34	$T_{aq} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v = 2\text{ m/s}$ $I = 19\text{ A}$ $\theta_i = 0^{\circ}$ Padrão: serpentina $t = 20\text{ min}$		 $L^* = 72,56$ $a^* = 2,34$ $b^* = 27,72$	Amostra nº2  $L^* = 78,41$ $a^* = 10,22$ $b^* = 36,02$
1.35	$T_{aq} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v = 2\text{ m/s}$ $I = 19\text{ A}$ $\theta_i = 0^{\circ}$ Padrão: serpentina $t = 30\text{ min}$		 $L^* = 74,18$ $a^* = 1,63$ $b^* = 26,28$	Amostra nº 4  $L^* = 80,19$ $a^* = 11,49$ $b^* = 42,78$
1.20	$T_{aq} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ $v_x = 0,02\text{ mm/s}$ $I = 17\text{ A}$ $\theta_i = 0^{\circ}$ Padrão: linha		 $L^* = 79,56$ $a^* = 2,56$ $b^* = 33,10$	

3.3.5 – Douramento a laser e forno

Após os vários ensaios de otimização dos parâmetros e estratégias de douramento com radiação laser verificou-se que o recurso apenas à tecnologia laser para curar a tinta de ouro pincel não é suficiente para obter amostras semelhantes às processadas pelo método tradicional. Este insucesso é demonstrado principalmente pela diferença de cor, comprovada pela determinação das coordenadas de cor, e pela menor adesão da tinta ao vidro cristal após o douramento. Esta limitação do método de cura com laser é explicada pela rápida decomposição da camada de tinta pintada que aquece mais na superfície do que na interface com o substrato, onde o processo de decomposição ocorre mais lentamente. Este facto leva à metalização apenas superficial das amostras, fazendo-as atuar como um espelho na região do infravermelho, refletindo a radiação laser incidente. Esta explicação é suportada pela observação das duas faces do vidro cristal. Na figura 36 a), correspondente à superfície onde o laser incide, pode observar-se uma película dourada e brilhante, enquanto na face oposta, figura 36 b) é visível um dourado escuro e sem brilho, característico de uma decomposição incompleta da tinta de ouro na interface tinta/substrato de cristal. É de salientar que este aspeto típico de decomposição incompleta dos componentes da tinta na interface tinta/substrato é frequentemente

observado nas amostras em que o tratamento laser escolhido é o do varrimento feito unicamente com a cabeça galvanométrica utilizando um padrão na forma de serpentina.

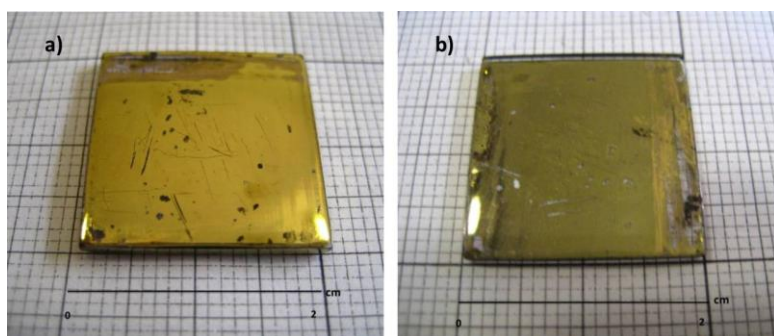


Figura 36 – a) Face da amostra dourada com laser, b) Face oposta da amostra.

Nesta nova abordagem foi feito o douramento a laser utilizando o varrimento em linha e utilizando uma corrente de 17 A, pré-aquecimento a 260 °C e velocidade de varrimento da mesa de 0,02 mm/s seguido de tratamento térmico num forno durante uma hora. Os parâmetros utilizados na etapa de cozedura no forno foram determinados de acordo com testes feitos anteriormente pelo grupo de investigação, que permitiram concluir que a temperatura de metalização da tinta de ouro, era de aproximadamente 360 °C figura 37. Estas medidas

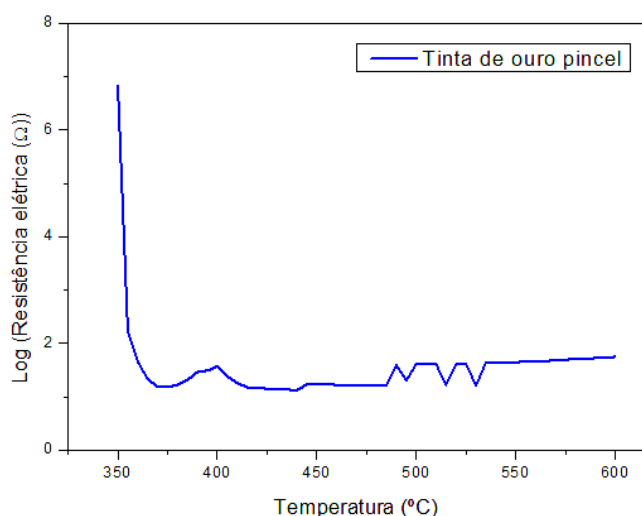


Figura 37 – Gráfico da resistência em função da temperatura da tinta de ouro pincel.

envolveram a utilização de dois fios metálicos ligados através de uma camada de tinta de ouro e a determinação da resistência elétrica do sistema (utilizando um multímetro) em função da temperatura.

Tal como nos ensaios anteriores, utilizou-se a espectroscopia UV-Vis para comparar as características óticas das amostras e referências processadas convencionalmente na fábrica *Atlantis*® figura 38. As coordenadas de cor Lab* obtidas dos espectros de refletância, são apresentadas na Tabela 7.

Os resultados mostram que o tratamento térmico no forno conduz a uma melhoria dos resultados, verificando-se uma aproximação entre as curvas das amostras processadas com radiação laser e as amostras de referência, figura 38. Os máximos de refletância ocorrem a aproximadamente 85 %, com exceção da amostra tratada à temperatura de 380 °C.

Relativamente às coordenadas de cor, observa-se que as coordenadas L* e b* são próximas das amostras referência, enquanto a coordenada a* é significativamente inferior. Contudo, é de salientar que o tratamento térmico adicional no forno promove um aumento significativo das coordenadas em dífice, a*, facto visível a olho nu.

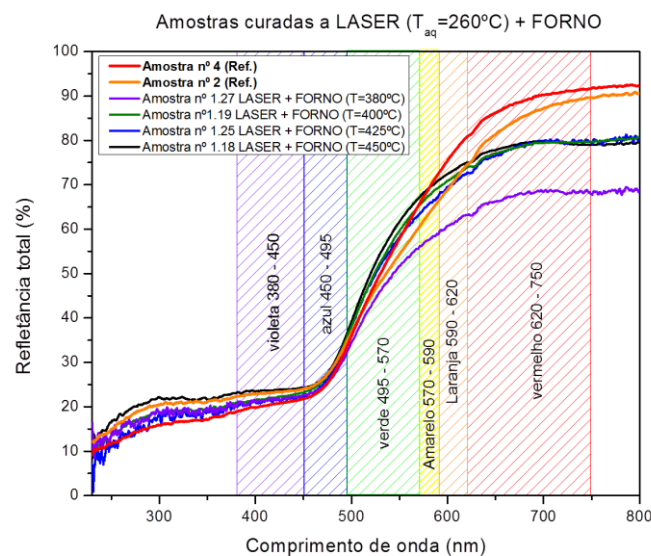












Figura 38 - Espectros de refletância das amostras curadas com laser e sujeitas a tratamento térmico posterior num forno e das amostras curadas na fábrica *Atlantis*®.

Tabela 7 - Coordenadas de cor Lab* das amostras curadas com laser antes e após o tratamento térmico no forno e das amostras curadas na fábrica *Atlantis*®.

Amostras	Laser	Laser + Forno	Referência <i>Atlantis</i> ®
1.18 ($T_{aq} = 260^{\circ}\text{C}$)	 $L^* = 82,37$ $a^* = 2,33$ $b^* = 32,63$	$T = 450^{\circ}\text{C}$  $L^* = 83,68$ $a^* = 5,89$ $b^* = 36,59$	Amostra nº 2  $L^* = 78,41$ $a^* = 10,22$ $b^* = 36,02$ Amostra nº 4  $L^* = 80,19$ $a^* = 11,49$ $b^* = 42,78$
1.25 ($T_{aq} = 260^{\circ}\text{C}$)	 $L^* = 84,79$ $a^* = 0,84$ $b^* = 33,54$	$T = 425^{\circ}\text{C}$  $L^* = 82,20$ $a^* = 6,07$ $b^* = 36,77$	
1.19 ($T_{aq} = 260^{\circ}\text{C}$)	 $L^* = 84,18$ $a^* = 3,29$ $b^* = 34,03$	$T = 400^{\circ}\text{C}$  $L^* = 82,82$ $a^* = 6,27$ $b^* = 36,69$	
1.27 ($T_{aq} = 260^{\circ}\text{C}$)	 $L^* = 79,57$ $a^* = 1,76$ $b^* = 29,56$	$T = 380^{\circ}\text{C}$  $L^* = 78,66$ $a^* = 5,59$ $b^* = 31,06$	

Para estas amostras, tal como feito anteriormente, foram efetuadas medidas de adesão, figura 39.

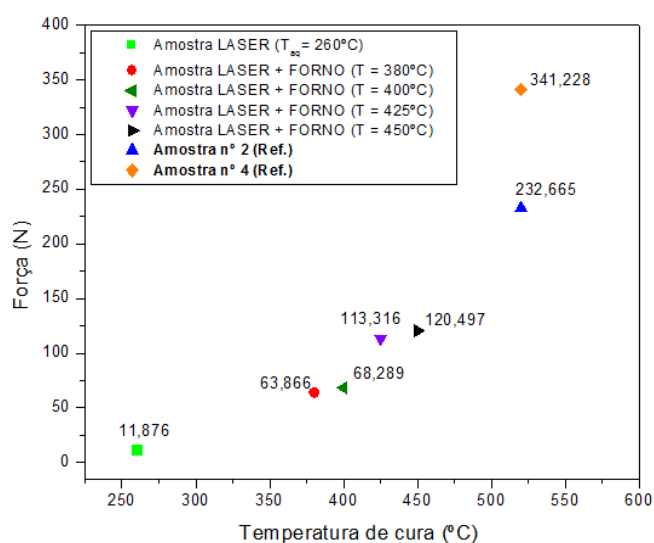


Figura 39 - Máxima força aplicada necessária para o destacamento da película de ouro do vidro cristal das amostras curadas a laser com $T_{aq} = 260$, com posterior tratamento térmico a $T = 380$, 400 , 425 e 450°C e amostras referência curadas na fábrica *Atlantis*®.

tinta/substrato de cristal. A decomposição incompleta da camada de tinta leva a que as propriedades das películas sejam afetadas, nomeadamente no que respeita à adesão ao vidro cristal. Com objetivo de promover a decomposição da tinta na interface, foram realizados ensaios em amostras utilizando a cura com laser nas mesmas condições que as anteriores, mas para uma temperatura de pré-aquecimento superior, $T_{aq} = 360^{\circ}\text{C}$.

Nestes ensaios as temperaturas de tratamento térmico posterior ao douramento com laser foram de 400 e 450°C com uma velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, e patamar de 1 hora à temperatura máxima.

A análise dos espectros de refletância, figura 40, revela que, tal como para os ensaios efetuados com $T_{aq} = 260^{\circ}\text{C}$, existe uma melhoria significativa da refletância das amostras após o tratamento térmico no forno. Este efeito é visível principalmente na amostra com o tratamento térmico a 450°C , em que o máximo de refletância passa de 60% para $\sim 88\%$, aproximando-se bastante das amostras referência. Para a amostra com tratamento térmico a 400°C verifica-se igualmente uma melhoria, contudo não tão acentuada.

As coordenadas de cor, Tabela 8, para a amostra com tratamento térmico efetuado a 450°C são muito semelhantes às das amostras de referência, observando-se um valor de $a^* = 10,45$. Este valor de a^* enquadra-se perfeitamente nos padrões das amostras curadas convencionalmente na fábrica. Na amostra com o tratamento a 400°C verifica-se igualmente uma melhoria significativa das coordenadas de cor, mas o valor de a^* e b^* ainda se encontram afastados da amostra referência.

Esta alteração de cor que se verifica antes e após o tratamento térmico é bem visível a olho nu, figura 41.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que o aumento da temperatura do tratamento térmico no forno promove um aumento muito significativo da adesão da película de ouro ao vidro cristal. O valor máximo da força ($\sim 120\text{ N}$) foi observado na amostra tratada à temperatura máxima ($T = 450^{\circ}\text{C}$).

Contudo, ainda assim estes valores apresentam-se relativamente longe dos das amostras referência curadas na fábrica *Atlantis*®.

Como referido anteriormente nem toda a camada de tinta pintada sobre o substrato de cristal é decomposta pelo método de cura a laser, principalmente na interface

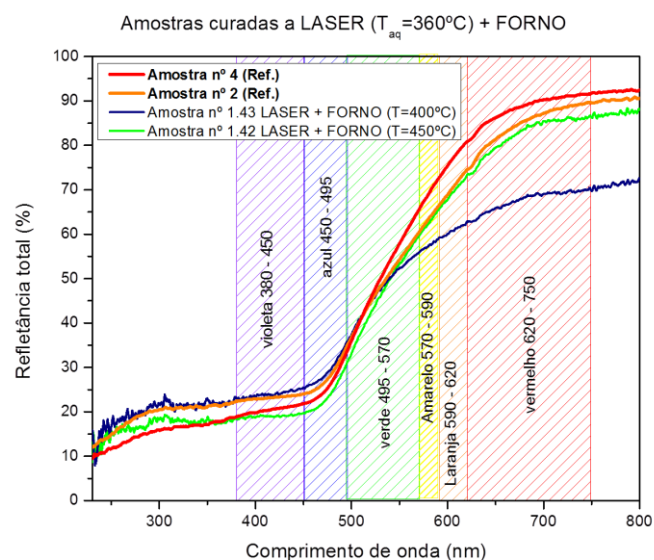








Figura 40 – Espectros de refletância das amostras curadas com laser e sujeitas a tratamento térmico posterior num forno e das amostras curadas convencionalmente na fábrica Atlantis®.

Tabela 8 - Coordenadas de cor Lab* das amostras curadas com laser antes e após tratamento no forno e amostras curadas na fábrica Atlantis®.

Amostras	Laser	Laser + Forno	Referência Atlantis®
1.42 ($T_{aq} = 360^{\circ}\text{C}$)	 $L^* = 72,80$ $a^* = 3,86$ $b^* = 28,37$	$T = 450^{\circ}\text{C}$  $L^* = 77,33$ $a^* = 10,45$ $b^* = 41,60$	Amostra nº 2  $L^* = 78,41$ $a^* = 10,22$ $b^* = 36,02$
1.43 ($T_{aq} = 360^{\circ}\text{C}$)	 $L^* = 74,84$ $a^* = 4,71$ $b^* = 31,74$	$T = 400^{\circ}\text{C}$  $L^* = 76,26$ $a^* = 4,75$ $b^* = 30,39$	Amostra nº 4  $L^* = 80,19$ $a^* = 11,49$ $b^* = 42,78$

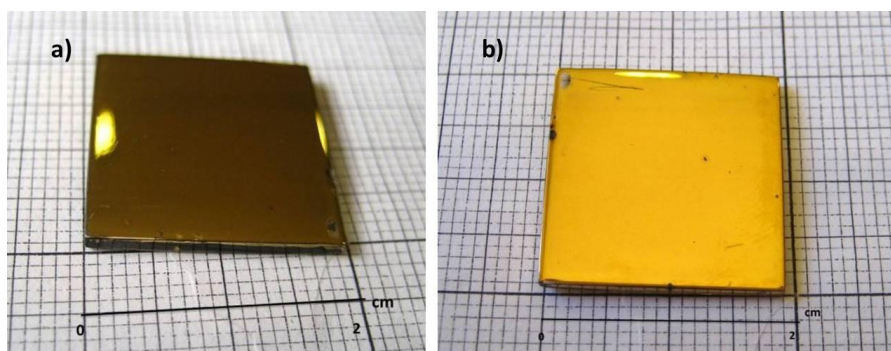


Figura 41 – a) Amostra 1.42 curada com laser antes do tratamento térmico no forno a 450°C , b) a mesma amostra após o tratamento térmico no forno a 450°C .

Tal como anteriormente, efetuaram-se medidas de adesão nas amostras curadas com laser com uma temperatura de pré-aquecimento de $T_{aq} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tratamento térmico poste-

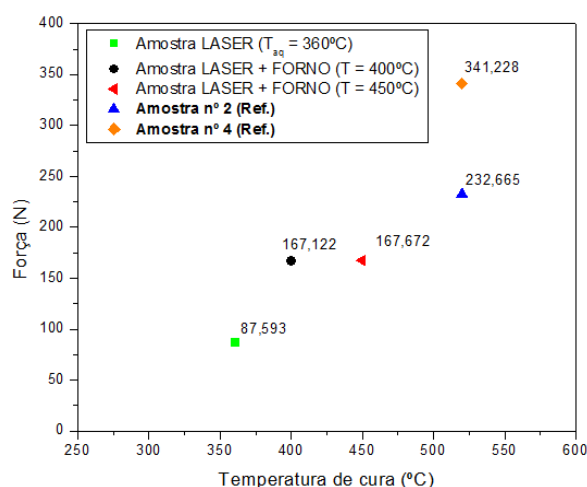


Figura 42 – Força máxima necessária para o destacamento da película de ouro do vidro cristal das amostras curadas a laser com $T_{aq} = 360$, com posterior tratamento térmico no forno a $T = 400$ e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e amostras de referência curadas na fábrica Atlantis®.

rior a 400 e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, figura 42. Os resultados mostram que a força máxima necessária ao destacamento da película de ouro do substrato aumentou obtendo-se valores máximo de $\sim 167\text{ N}$.

Comparando as amostras curadas com laser com pré-aquecimento a $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $360\text{ }^{\circ}\text{C}$, figuras 39 e 42, observa-se que a adesão da película de ouro ao substrato aumenta com a temperatura. Este resultado permite afirmar que a decomposição dos constituintes da tinta na zona de interface da tinta e o substrato são de elevada importância na adesão da película de ouro. O mesmo se pode concluir quanto às coordenadas de cor, as quais se aproximam tanto mais da referência quanto maior a

temperatura de aquecimento.

Esta conclusão era de esperar, uma vez que um aquecimento superior do substrato promove maior decomposição na interface tinta/substrato, o que permite obter uma película de ouro de melhor qualidade.

Os resultados obtidos nos vários conjuntos de amostras mostram de forma inequívoca que é preciso controlar o grau de decomposição da tinta, uma vez que este se revelou um parâmetro crítico da qualidade final das amostras.

Uma forma quantitativa de confirmar o grau de decomposição da tinta é através de medidas da resistência elétrica do filme de ouro obtido, uma vez que a condutividade elétrica dos materiais é sensível à presença de fases não resistivas, como é o caso da maioria dos constituintes da tinta [19]. Se a decomposição dos compostos orgânicos for incompleta dever-se-á observar valores de resistência superiores. Desta forma, estas medidas podem servir para avaliar a qualidade das amostras curadas.

Um dos métodos mais utilizados para determinar a resistência elétrica de materiais condutores ou semicondutores nas suas diversas formas ou arranjos, em particular filmes finos, é o método de quatro pontas. Este método consiste em medir os valores da corrente e tensão, em elétrodos independentes, também designadas de pontas, a partir das quais se pode obter a resistência em função da geometria da amostra [33, 34].

O sistema de quatro pontas é constituído por um sensor formado por quatro pontas de prova verticais cujas extremidades estão no mesmo plano, orientadas colinearmente e regularmente espaçadas. Duas das pontas estão acopladas a uma fonte de corrente e as outras duas a um voltímetro. Usualmente, as pontas externas servem como geradores e coletores, enquanto a diferença de potencial gerada é medida pelas pontas internas. A corrente

aplicada nas duas pontas é constante. Devido à baixa resistência de contacto entre as pontas e a amostra, os erros de medida são minimizados.

A medida é de rápida execução, tem a grande vantagem de não ser destrutiva e é realizada quando as pontas estão em contacto com a superfície da amostra [33].

No presente trabalho, recorreu-se ao método de quatro pontas para caracterizar as amostras processadas com laser e na fábrica *Atlantis*[®]. Estes testes foram efetuados utilizando uma sonda com quatro pontas, tendo-se procedido ao varrimento da corrente em função da tensão aplicada, figura 43. A corrente varia linearmente com a tensão aplicada, sendo a resistência elétrica a constante de proporcionalidade entre as duas grandezas, de acordo com a lei de *Ohm*, $V = R \times i$, onde V é a tensão, R a resistência e i a corrente. A regressão linear do varrimento para cada uma das amostras permitiu determinar a sua resistência elétrica.

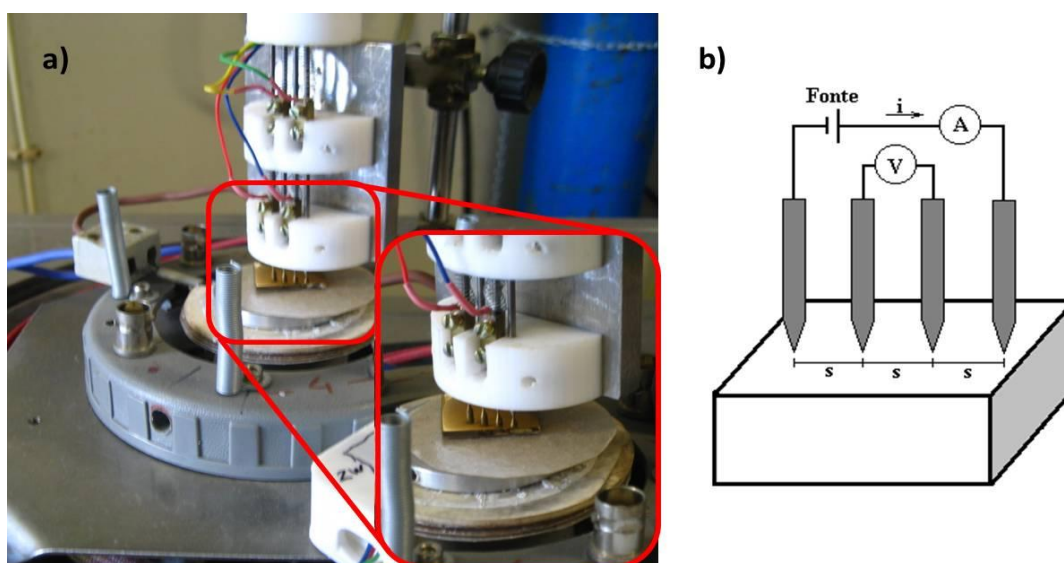


Figura 43 – a) Sistema de quatro pontas utilizado nas medidas da resistividade das amostras, **b)** Esquema do método de quatro pontas (s – distância entre pontas).

Analisando os resultados obtidos pelo método das quatro pontas, figuras 44 e 45, verifica-se uma diminuição da resistência da tinta com a temperatura de processamento. Para as amostras pré aquecidas a $T_{aq} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$, figura 44, o máximo de resistência obtido $R = 1,211\text{ }\Omega$ corresponde às amostras com processamento apenas com radiação laser. O maior valor de resistência nestas amostras confirma o referido anteriormente: a decomposição dos componentes da tinta de ouro não está completa, ou seja a quantidade de compostos orgânicos é significativa o que leva ao aumento da resistência da película de ouro.

Os tratamentos térmicos efetuados após o processamento a laser promovem um aumento da decomposição dos compostos da tinta, verificando-se consequentemente uma diminuição da resistência da película de ouro. Além disso, verificou-se que aumentando a temperatura de tratamento térmico para $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, é obtido o mínimo de resistência, $R = 0,429\text{ }\Omega$.

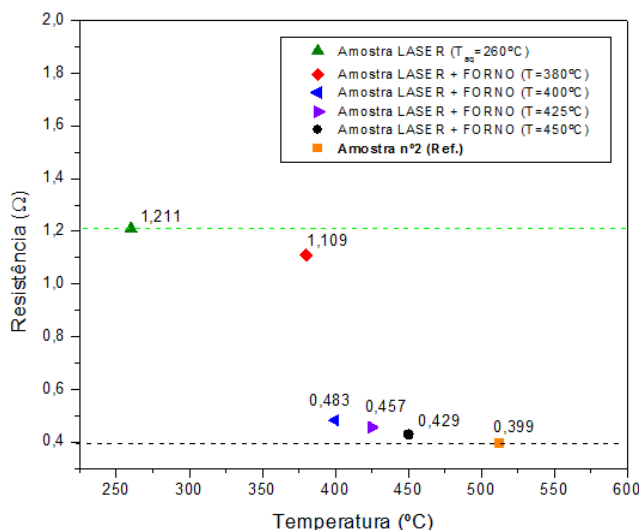


Figura 44 – Resistência elétrica das amostras curadas a laser com T_{aq} = 260 °C e posterior tratamento térmico no forno a T = 380, 400 e 425 °C e amostra de referência curada na fábrica Atlantis®.

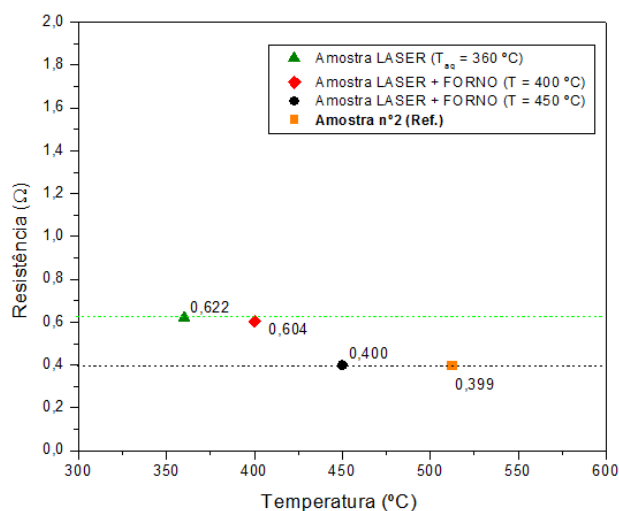


Figura 45 - Resistência elétrica das amostras curadas a laser com T_{aq} = 360 °C e posterior tratamento térmico no forno a T = 400 e 450 °C e amostra de referência curada na fábrica Atlantis®.

Este valor está próximo da resistência da amostra referência, com R = 0,339 Ω. Estes resultados são compatíveis com a melhoria das características da película de ouro observada após o tratamento térmico posterior com forno.

O aumento da temperatura de pré-aquecimento para 360 °C figura 45, conduziu a uma menor resistência em todas as etapas do processo. O maior valor de resistência é observada na amostra processada só a laser, apresentando o valor de R = 0,622 Ω. Com o tratamento térmico no forno a 400 e 450 °C, a resistência, diminui para 0,604 Ω e 0,400 Ω respectivamente.

Comparando os resultados das amostras processadas a diferentes temperaturas de pré-aquecimento, verifica-se que o aumento da temperatura conduz efetivamente a um aumento da decomposição da tinta na interface tinta/substrato de vidro cristal. Além disso, este resultado mostra claramente que promove uma melhoria dos resultados e consequentemente uma película de ouro que se aproxima mais das amostras de referência.

O microscópio eletrónico de varrimento permitiu avaliar a qualidade da superfície das amostras curadas por laser, figura 46, com laser e tratamento térmico no forno posterior, figura 47, e da amostra referência (amostra n° 2) curada na fábrica Atlantis®, figura 48.

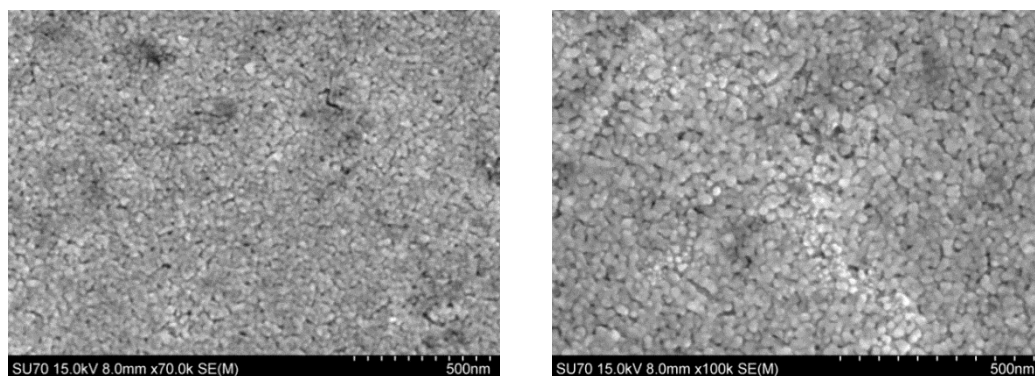


Figura 46 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento da película de ouro pincel processada com laser utilizando uma temperatura de aquecimento de $T_{aq} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analisando as micrografias da amostra curada exclusivamente com laser com uma T_{aq} de $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $I = 17\text{ A}$, figura 46, verifica-se a existência de uma superfície compacta e homogênea com uma distribuição de grão muito uniforme. O tratamento posterior no forno a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, figura 47, promove a formação de uma estrutura mais porosa, possivelmente devido à liberação de gases dos componentes da tinta ainda em decomposição. Também a amostra de referência (amostra nº2), figura 48, curada no forno apresenta uma microestrutura porosa. Desta forma, poderá dizer-se que a microestrutura da amostra referência e da amostra com tratamento térmico no forno são muito semelhantes e menos uniformes do que a amostra tratada exclusivamente a laser.

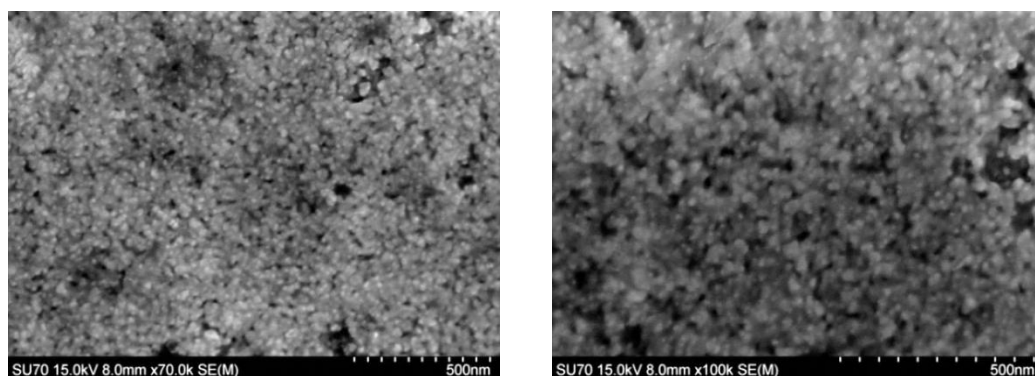


Figura 47 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento da película de ouro pincel processada a laser com uma temperatura de pré-aquecimento de $T_{aq} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ seguido de tratamento no forno durante 1 hora a $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

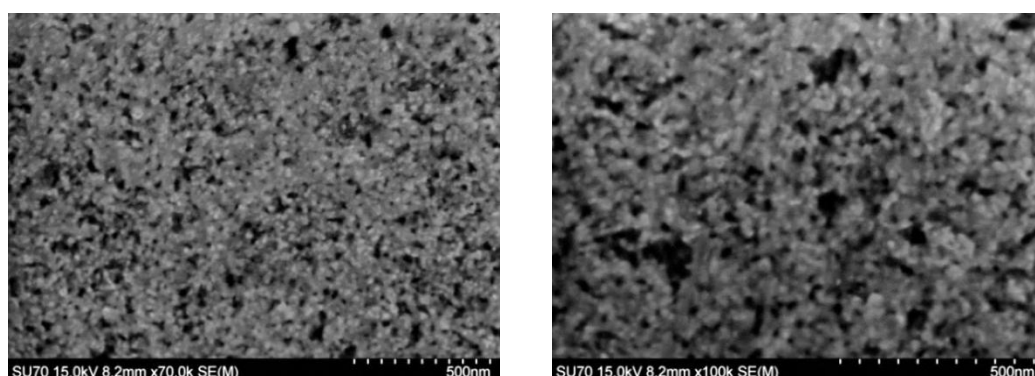


Figura 48 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento da película de ouro pincel metalizada convencionalmente no forno na fábrica Atlantis®.

Os resultados das medidas de refletância, a determinação das coordenadas de cor Lab*, as medidas de adesão aferidas a partir da força máxima necessária para o destacamento da película de ouro, as medidas de resistência elétrica e as observações microestruturais das amostras, demonstraram que o tratamento posterior de preferência aos 450 °C é uma solução viável à decoração com tinta de ouro para pincel utilizando o laser como método de cura. Verificou-se ainda que a temperatura do pré-aquecimento das amostras é importante na decomposição dos constituintes da tinta na interface do vidro cristal.

Resultados semelhantes foram obtidos por *D. Tonneau et. Al* [35] que utilizaram o recozimento no forno a 450 °C para produzir micropistas curadas com laser em substratos de alumina.

3.4 – Decoração de vidro cristal por aplicação de decalque

3.4.1 – Tinta de ouro para decalque

Como foi referido no início deste trabalho a decoração a ouro das garrafas *Rome* é realizada por dois processos diferentes: pintura com pincel da tinta de ouro e por aplicação de decalques na região lateral das garrafas, figura 49.

O processo de decoração por decalque é um processo versátil e com aplicação em diferentes tipos de substratos como são exemplos os plásticos, cerâmicos e vidros. Este método é, utilizado principalmente na decoração de motivos complexos, como aquele que se vê na figura 49, pois os decalques oferecem a vantagem de transferir diretamente os padrões de uma folha plana para superfícies curvas e irregulares.

Os decalques são preparados por serigrafia utilizando uma tela e revestidos por uma camada polimérica para proteger a decoração a transferir [19].

A maioria dos decalques de ouro são decalques de água em que a tinta de ouro é impressa num papel com uma goma que se dissolve na água e que, após um período de imersão de alguns segundos, o motivo pode ser destacado e aplicado na superfície a decorar.

Nos decalques são utilizadas tintas de ouro com formulações de impressão que, de acordo com *Kenneth Neale et al* [36], consistem essencialmente numa solução à base de compostos de enxofre e ouro e outros elementos metálicos em solventes adequados. Este tipo de formulações são também descritas como contendo muitos produtos naturais tais como terpenos ou gomas em pequenas quantidades [19].

A tinta de ouro utilizada nos decalques pela *Atlantis®* é da marca *Heraeus®* e, de acordo com a ficha de segurança disponibilizada pelo fornecedor é composta por,

“compostos de enxofre e ouro, e resinas metálicas, resinas sintéticas e naturais dissolvidos em solventes orgânicos”.



Figura 49 – Parede lateral da garrafa *Rome* decorada com aplicação de um decalque.

Esta tinta contém prata, sendo a proporção de ouro presente na formulação de 10 % e a quantidade de solventes orgânicos presentes de 34,5 %.

Na Tabela 9, são apresentados alguns dos compostos constituintes da tinta de ouro para decalque identificados de acordo com os dados fornecidos. Da análise da Tabela 9, verifica-se a existência de uma grande variedade de solventes que apresentam uma temperatura máxima de decomposição de 439 °C.

De acordo com informação disponibilizada, pode afirmar-se que a tinta de ouro líquido para decalque utilizada pela fábrica *Atlantis*[®] é em tudo semelhante à indicada na literatura [19].

No processo de decoração das garrafas *Rome* a aplicação dos decalques é feita unicamente aquando da primeira camada de tinta de ouro pincel, sendo sujeita a todos os processos térmicos descritos anteriormente na secção 3.2.

Tabela 9 – Resumo de alguns componentes da tinta de ouro decalque de acordo com a ficha de segurança.

Componentes	Quantidade (%)	Temperatura de ebulição / decomposição (°C)	Fórmula química	Função na tinta
Ciclohexanol	10 – 25	161	C ₆ H ₁₂ O	
Ciclohexanona	2,5 – 5	155 – 156	C ₆ H ₁₀ O	
Acetado de nopyl	2,5 – 5		C ₁₃ H ₂₀ O ₂	
(-)-pin-2(3)-ene	2,5 – 5	155 – 156		Solvente
Dipenteno	≤ 2,5	176		
Ácido acético	≤ 2,5	118 – 119	CH ₃ COOH	Solvente
Bornan-2-one	≤ 2,5	204	C ₁₀ H ₁₆ O	
Extrato de limão	≤ 2,5			Óleo essencial
Solvente de nafta (petróleo), aromática leve	≤ 2,5	160 – 220		Solvente
Tolueno	≤ 2,5	110	C ₆ H ₅ CH ₃	Solvente
Acido abiético, técnico	≤ 2,5	439	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	Resina
Linalool	≤ 2,5	198 – 199	C ₁₀ H ₁₈ O	
Álcoois, C11-14-iso-C13- risco	≤ 0,5		C ₁₃ H ₂₈ O	
Óleo terebintina	≤ 0,5			Solvente
(E) - anetol	≤ 0,5	234 – 235	C ₁₀ H ₁₂ O	
Geraniol	≤ 0,5	229 – 230	C ₁₀ H ₁₈ O	Óleo essencial

A fim de estudar o processo de decomposição da tinta de ouro para decalque, foi realizada uma análise termogravimétrica (ATG). A análise da tinta foi feita reduzindo a tinta a pó por e secagem numa estufa. O estudo foi realizado utilizando um intervalo de temperaturas entre 50 e 750 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. e usando o ar como gás de arrasto. Na figura 50 são apresentadas as curvas de TG e DTG da tinta para decalque.

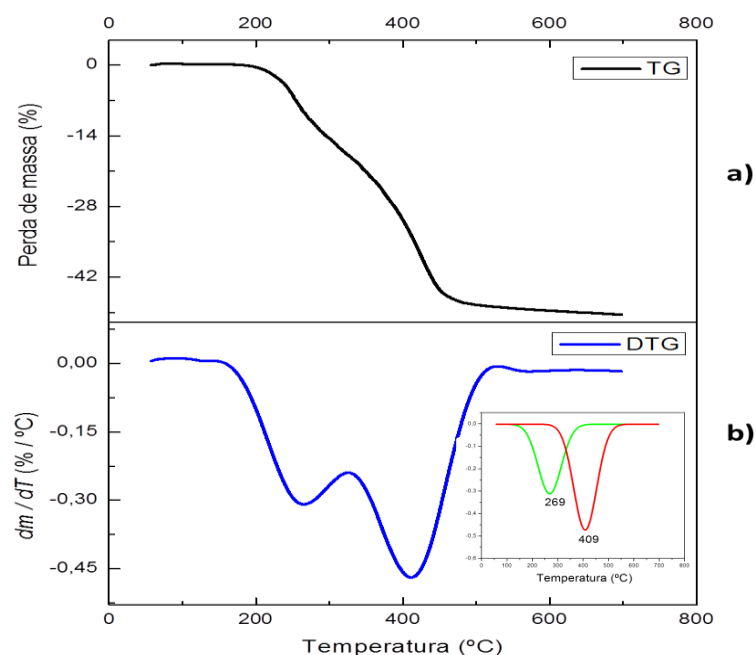


Figura 50 - a) Curva de termogravimetria (TG), **b)** curva de termogravimetria derivada (DTG). Na figura b) é também representado o ajuste da curva DTG.

Analisando a curva de termogravimetria observa-se uma perda de massa total de aproximadamente 49 %, que ocorre essencialmente na gama de temperatura entre os 160 e os 500 °C.

Do ajuste da curva TG foi possível obter a perda de massa associada a cada máximo da curva DTG, Tabela 10.

Da análise das curvas TG e DTG e dos valores apresentados na Tabela 10 pode-se afirmar que existem duas temperaturas onde se verifica a maior perda de massa da tinta de ouro para decalque (269 °C e 409 °C) e que estas temperaturas correspondem às fases de decomposição da tinta, de acordo com *Deram et al* [22].

Comparando as tintas para pincel e para decalque, verifica-se que a perda de massa da tinta de ouro para pincel é mais gradual, observando-se menores perdas de massa com o aumento da temperatura. No caso da tinta para decalque observa-se uma perda mais acentuada com aumento da temperatura, sendo a maior perda observada aos 409 °C.

Tabela 10 – Valores de temperatura correspondentes ao máximo de cada pico, área de cada pico e respetiva perda de massa real.

Temperatura (°C)	Área (%)	Perda de massa real (%)
269	36	20
409	53	29

Tal como para a tinta de ouro pincel, recorreu-se ao sistema de SEM-EDS para realizar a análise química da tinta de ouro seca, figura 51.

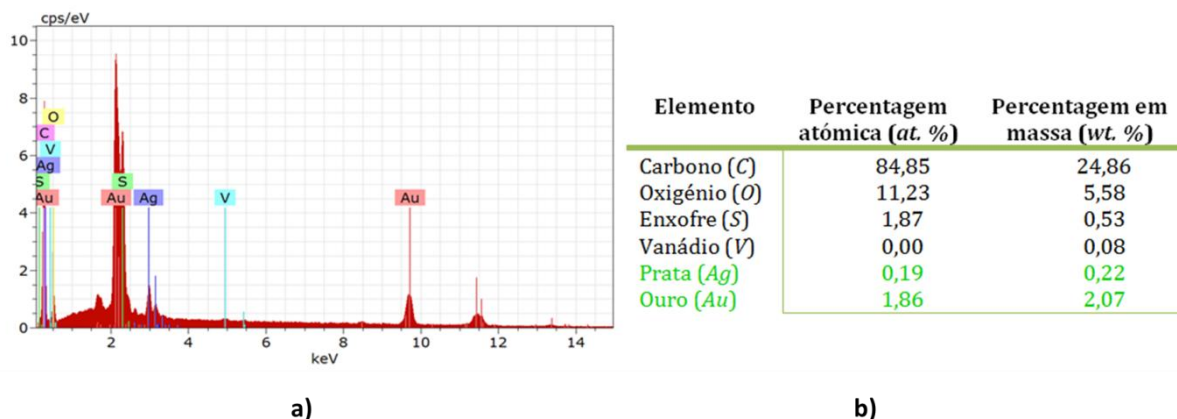


Figura 51 - a) Espetro de EDS da tinta de ouro para decalque com a identificação dos elementos presentes, **b)** tabela das percentagens dos elementos calculadas a partir do espectro em a).

O espectro de EDS, figura 51 a), confirma a presença dos elementos enxofre e vanádio para além do ouro e da prata, tal como se verificou para a tinta de ouro para pincel, figura 18. Os elementos identificados são típicos das formulações das tintas de ouro descritas na literatura [19]. A quantificação dos elementos, figura 51 b), permitiu determinar a razão Ag/Au de $\sim 9,8 \text{ at. \%}$, valor bastante semelhante à apresentada pela tinta de ouro para pincel. Como foi referido anteriormente, a adição de metais nas formulações das tintas de ouro tem como objetivo melhorar a qualidade da película formada após cura, nomeadamente controlar o tamanho de grão, aumentar a adesão entre a película e substrato de vidro cristal e ajustar a cor da película decorativa [19].

3.4.2. - Douramento a laser da tinta de ouro para decalque

Nesta fase do trabalho foram realizados ensaios com o laser de $Nd:YAG$ em amostras de vidro cristal com uma camada de tinta de ouro de decalque figura 52, fazendo uso dos dois modos de varrimento descritos anteriormente.

Para este estudo houve a necessidade de diluir a tinta em tolueno aplicando-a de seguida sobre o vidro cristal com um pincel.

Os ensaios de douramento com laser utilizando o sistema de varrimento com a mesa móvel, figura 21, foram efetuados com uma temperatura de pré-aquecimento de 360°C , velocidade de varrimento da mesa de $0,02 \text{ mm/s}$ e corrente no laser de 17 A. Nestes testes não foi observado qualquer indício de metalização pelo que se aumentou a corrente do laser até 19 A, o que levou à fratura das amostras devido à elevada concentração de energia na pequena área a dourar, tal como ocorreu com a tinta de ouro pincel.

Numa segunda fase, optou-se por utilizar o sistema de varrimento em serpentina realizado com a cabeça galvanométrica, figura 32. Com este sistema, a probabilidade de fratura

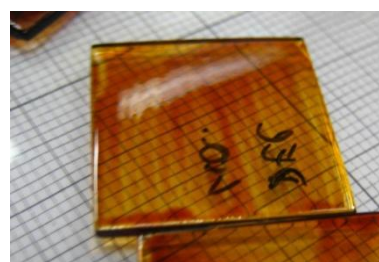


Figura 52 - Amostra de vidro cristal com uma camada de tinta de ouro decalque.

das amostras com o aumento da corrente é menor, uma vez que o aquecimento é feito de forma mais homogênea por toda a amostra. Utilizando o padrão em forma de serpentina as amostras com tinta de decalque foram processadas com pré-aquecimento de 360 °C e com corrente laser de 19 A que foi aumentada progressivamente até 22 A, permanecendo neste valor durante 10 minutos após metalização.

Durante o processo de douramento com a radiação laser verificou-se que as amostras pintadas com tinta de decalque necessitam de mais tempo para metalizar (aproximadamente 40 minutos) ao contrário do que se tinha verificado nas amostras com tinta de ouro pincel, cujo tempo estimado foi de 20 a 30 minutos. A necessidade de mais tempo na cura da tinta de ouro para decalque pode ser justificada pela maior temperatura de decomposição dos componentes da tinta para decalque, de acordo com a ficha de segurança do material, Tabela 9.

O espectro de refletância, figura 54, da amostra com tinta de ouro para decalque curada com laser revela um máximo de reflexão de ~ 83 %, o que é muito mais próximo das amostras referência (máximo de refletância de 90 a 95 %) do que o exibido pela tinta de ouro para pincel tratada apenas com radiação laser. A curva de refletância é típica do ouro e semelhante à das amostras processadas quer por laser quer pelo método tradicional num forno.

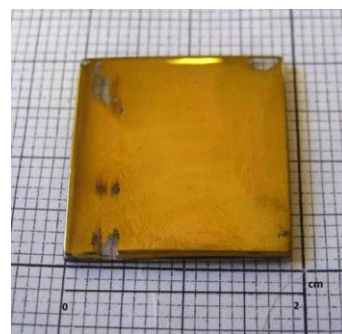


Figura 53 - Amostra de vidro cristal com uma camada de tinta de ouro decalque curada a laser com padrão em forma de serpentina.

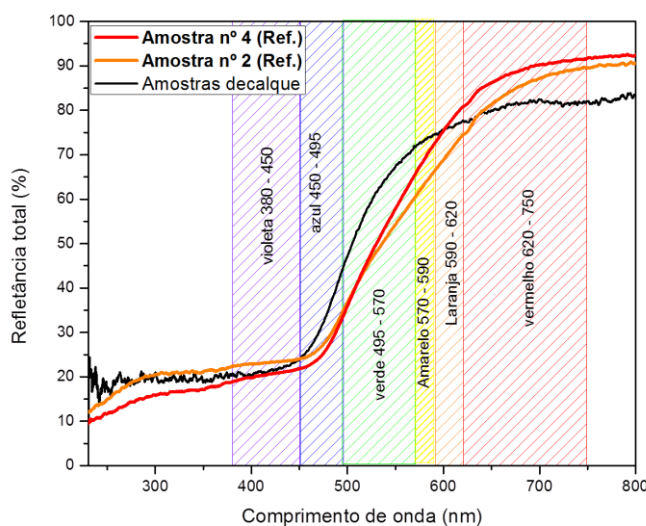





Figura 54 - Espectros de refletância da amostra pintada com tinta de decalque curada a laser e amostras referência processadas na Atlantis®.

Em termos de coordenadas de cor, Tabela 11, verifica-se a coordenada a^* é inferior à referência, já as coordenadas L^* e b^* são muito semelhantes ao padrão, tal como acontece com as amostras de tinta de ouro pincel.

Tabela 11 – Coordenadas de cor Lab* da amostra com uma camada de tinta de ouro decalque curada a laser e amostras referencia curadas na fábrica *Atlantis*®.

Amostras	Laser	Referência <i>Atlantis</i> ®	
		Amostra nº 2	Amostra nº 4
Camada de tinta decalque	 L* = 83,76 a* = 1,38 b* = 43,04	 L* = 78,41 a* = 10,22 b* = 36,02	 L* = 80,19 a* = 11,49 b* = 42,78

É de salientar que amostras pintadas com tinta de ouro para decalque demonstraram melhores resultados do que as amostras pintadas com tinta de ouro para pincel, principalmente no que respeita a adesão da película ao substrato de vidro cristal. Contudo, ainda há trabalho a fazer no que concerne à reprodutibilidade das amostras e que está relacionada possivelmente com a espessura da camada de tinta decalque e com a diluição feita com tolueno.

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) permitiu comparar a microestrutura das películas obtidas por douramento com laser das amostras com tinta de ouro para pincel, figuras 46 e 48 e para decalque, figura 55.

Analisando as imagens obtidas com a tinta de ouro para decalque observa-se a presença de um filme denso e bastante uniforme com uma morfologia típica da cura a laser.

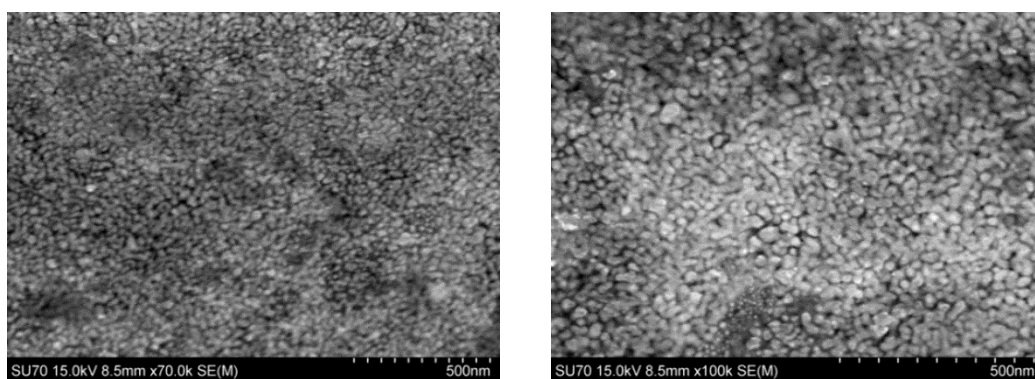


Figura 55 – Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento da película de ouro decalque curada a laser e com pré-aquecimento a $T_{aq} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Uma vez que a adesão da película de ouro ao substrato de vidro cristal demonstrou ser crítica no douramento com laser, foram efetuados medidas de adesão ao filme metalizado da tinta para decalque, figura 56.

Da análise das medidas de adesão verificou-se que a amostra curada com tinta de ouro decalque precisa de uma força de $\sim 155\text{ N}$ para destacar a película de ouro. Esta força é bastante superior à observada nos filmes de ouro pincel (86 N, figura 42).

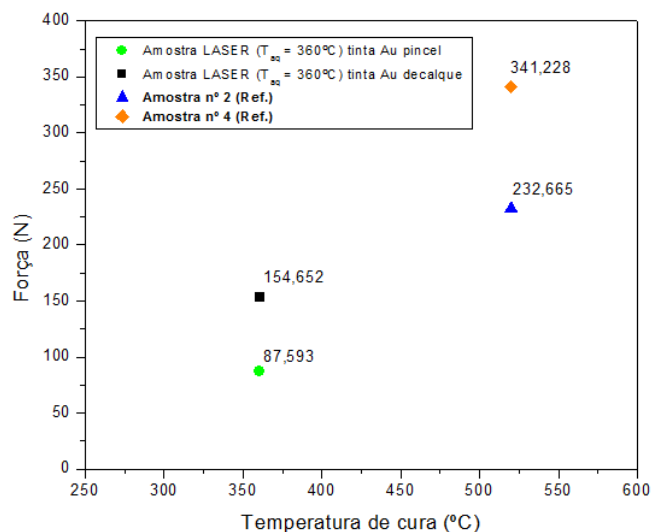


Figura 56 - Força máxima necessária para o destacamento da película de ouro do vidro cristal das amostras curadas a laser com pré-aquecimento a $T_{aq} = 360^{\circ}\text{C}$ com tinta de ouro para pincel e decalque e amostras referência curadas na fábrica Atlantis®.

Estes resultados demonstram que a tinta de ouro para decalque é mais adequada para o douramento com laser, uma vez que se observa uma melhor adesão da película de ouro ao substrato de cristal sendo esta uma das propriedades mais importantes a considerar na produção de peças decorativas. Além disso, é também aquela que apresenta uma refletância mais próxima das amostras de referência para tratamentos exclusivos a laser.

Capítulo 4 – Conclusões e trabalhos futuros

4.1 – Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi estudar as potencialidades da tecnologia laser na cura de tintas de ouro para a decoração de vidro cristal, em particular das garrafas *Rome* produzidas na empresa *Atlantis*[®].

No presente trabalho foram exploradas várias estratégias de douramento com laser de *Nd:YAG*, nomeadamente: i) o tipo de varrimento do feixe laser (em linha, com a amostra sobre uma mesa móvel e na forma de serpentina, com auxílio de uma cabeça galvanométrica); ii) a intensidade da corrente laser; iii) a temperatura de pré-aquecimento do substrato; iv) o ângulo de incidência do feixe laser e v) o tipo de tinta de ouro (tinta para pincel e para decalque).

Os ensaios efetuados para ambos os modos de varrimento revelaram limitações. Por um lado, o varrimento em linha confere um douramento uniforme e brilhante mas com fraca adesão, pois está limitado a uma corrente de 17 A, dado que promove uma elevada concentração de energia numa região pequena e à fratura por choque térmico das amostras. Por outro lado, o varrimento em forma de serpentina, apesar de permitir trabalhar com correntes superiores, uma vez que a densidade de energia e a temperatura da amostra são mais uniformes, a decomposição dos componentes da tinta contínua incompleta.

Apesar destas limitações, a qualidade da película metalizada formada no varrimento em linha revelou ser uma melhor estratégia no douramento da tinta de ouro para pincel. Não obstante a boa qualidade da superfície destes filmes, revelada por observação em microscopia de varrimento, estes filmes apresentam pouca adesão ao substrato de vidro cristal e são facilmente riscado com a unha, o que compromete qualquer aplicabilidade industrial da técnica.

Um outro fator que se revelou crucial no processo de douramento com laser foi a temperatura de pré-aquecimento do substrato, pois determina o grau de decomposição da tinta na interface entre a película de ouro e o vidro cristal e portanto o grau de adesão. A temperatura de 360 °C no presente trabalho foi a que demonstrou conduzir a melhores resultados.

As limitações encontradas no tratamento utilizando apenas incidência da radiação laser foram parcialmente ultrapassadas recorrendo a uma solução híbrida, que envolveu duas etapas: douramento com laser seguido de um tratamento térmico num forno. A caracterização das amostras após este tratamento híbrido revelaram um aumento da adesão, uma menor resistência elétrica e uma maior refletância destes filmes. Estes estudos permitiram, assim confirmar que a utilização de um tratamento térmico após metalização com laser permite promover a adesão bem como aproximar a cor à das amostras de referência.

Uma vez que a tinta de ouro para pincel revelou a necessidade de um tratamento térmico posterior à cura com laser, estudou-se o comportamento da tinta de ouro para decalque. Esta tinta demonstrou necessitar de mais tempo e maior intensidade de corrente laser para formar a película metálica, o que excluiu o varrimento em linha com o auxílio da mesa móvel.

As amostras curadas com o varrimento em serpentina apresentaram elevados valores de refletância e de adesão da película de ouro ao substrato de vidro cristal, mesmo sem tratamento térmico posterior em forno. Além disso, os filmes obtidos após cura com laser não apresentam qualquer indício de riscagem com unha, pelo que não houve necessidade de recorrer ao tratamento térmico com forno.

Tendo em conta as considerações anteriores, é possível concluir que o douramento com laser (*Nd:YAG*) é viável uma vez que permite obter uma película de ouro brilhante e uniforme num intervalo de tempo mais curto do que o necessário no processo convencional. No caso da tinta de ouro para decalque foi demonstrado que é possível recorrer a um douramento exclusivamente a laser, enquanto na tinta de ouro pincel a solução exige um tratamento híbrido que inclui uma etapa final de tratamento térmico em forno. Contudo, é importante salientar que, mesmo no caso em que é necessário recorrer ao processo combinado de (laser e forno) para aumentar a adesão e o grau de refletância dos filmes, a solução encontrada constitui um grande avanço face ao tratamento convencional realizado na fábrica. De facto, a temperatura de tratamento térmico necessária nesta solução é significativamente inferior à usada na fábrica, o que, para além de constituir uma poupança energética, minimiza o aparecimento de defeitos decorrentes da elevada temperatura usada no tratamento convencional em forno.

4.2 – Trabalhos futuros

Dadas as potencialidades demonstradas pela tecnologia laser como método de cura de tintas de ouro para decoração, considerando os estudos apresentados no presente documento e tendo em vista as otimizações ainda necessárias, seria ainda importante explorar:

- o varrimento em linha com auxílio da mesa móvel de forma a aplicar correntes maiores sem que isso se traduza na fratura das amostras;
- outras tintas de ouro para decoração, de modo a que não seja necessário um tratamento térmico posterior ao douramento com laser;
- a possibilidade de utilizar camadas intermédias que permitam aumentar adesão da película curada com laser ao vidro cristal sem afetar a qualidade da decoração, em particular a cor do douramento;
- o comportamento dos próprios decalques com cura com laser, uma vez que a decoração das garrafas *Rome* envolve a utilização de decalques;
- o efeito dum tratamento superficial com radiação laser nas amostras com tratamento térmico no forno de forma a melhorar o acabamento superficial que a cura com laser demonstrou potenciar;
- a possibilidade de cura das tintas com lasers utilizando comprimentos de onda menores, nomeadamente na região do visível e ultravioleta, uma vez que o ouro reflete menos nessa região, permitindo assim uma maior absorção da radiação.

Referências

- [1] J. M. William M. Steen "Laser Material Processing," *Springer, 4th Edition*, 2010.
- [2] I. M. J Gutta Majumdar, "Laser processing of materials," *Sadhana*, vol. 28, pp. 495 - 562, 2003.
- [3] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*: Wiley, 2004.
- [4] <http://www.helasercutting.net/html/201207110641420312.html>. [Acedido em 12 de janeiro de 2014].
- [5] H. D. Vora and N. B. Dahotre, "LASER SURFACE HEAT TREATMENT AND MODIFICATION," *Advanced Materials & Processes*, vol. 171, pp. 45-47, 2013.
- [6] M. Brown and C. Arnold, "Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification," in *Laser Precision Microfabrication*. vol. 135, K. Sugioka, *et al.*, Eds., ed: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 91-120.
- [7] C. B. A. Matthew S. Brown, "Chapter 4 - Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification.", 2010.
- [8] M. Nogueiras, *et al.*, "Feasibility Study of Wide Band Laser Surface Treatment," *Physics Procedia*, vol. 41, pp. 356-361, 2013.
- [9] F. de Moure-Flores, *et al.*, "CdTe thin films grown by pulsed laser deposition using powder as target: Effect of substrate temperature," *Journal of Crystal Growth*, vol. 386, pp. 27-31, 2014.
- [10] P. Schaaf, *Laser Processing of Materials: Fundamentals, Applications and Developments*: Springer, 2010.
- [11] A. A. Valencia-Lazcano, *et al.*, "Characterisation of breast implant surfaces and correlation with fibroblast adhesion," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 21, pp. 133-148, 2013.
- [12] Y. S. Tian, *et al.*, "Research progress on laser surface modification of titanium alloys," *Applied Surface Science*, vol. 242, pp. 177-184, 2005.
- [13] D. Bergstrom, "The Absorption of Laser Light by Rough Metal Surfaces," 2008.
- [14] A. K. D. Bergstrom, J. Powell, "Mathematical Modelling of Laser Absorption Mechanisms in Metals: A Review," 2008.
- [15] P. E. Hopkins, *et al.*, "Effects of Intra- and Interband Transitions on Electron-Phonon Coupling and Electron Heat Capacity After Short-Pulsed Laser Heating," *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, vol. 12, pp. 320-333, 2008.
- [16] M. A. Ordal, *et al.*, "Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared," *Applied Optics*, vol. 22, pp. 1099-1119, 1983.
- [17] C. Deng and H. Ki, "FDTD method for laser absorption in metals for large scale problems," *Optics Express*, vol. 21, pp. 25467-25479, 2013.
- [18] P. Bishop, "The use of gold mercaptides for decorative precious metal applications," *Gold Bulletin*, vol. 35, pp. 89-98, 2002.
- [19] C. Corti and R. Holliday, *Gold: Science and Applications*: Taylor & Francis, 2010.
- [20] S. Komiya, *Synthesis of organometallic compounds: a practical guide*: J. Wiley & Sons, 1997.
- [21] B. K. H, "Gold compounds and ceramic-decorating compositions containing same," ed: Google Patents, 1949.
- [22] E. Darque-Ceretti, *et al.*, "Organometallic based gold decoration, formation and durability," *Surface Engineering*, vol. 24, pp. 103-109, 2008.
- [23] V. S. Ramachandran, *et al.*, *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*: Elsevier Science, 2008.
- [24] E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*: Springer, 2001.
- [25] V. Deram, *et al.*, "Study of "liquid gold" coatings: Thermal decomposition and formation of metallic thin films," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 254-259, 2006.
- [26] J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*: Springer US, 2003.
- [27] J. Chung, *et al.*, "Conductor microstructures by laser curing of printed gold nanoparticle ink," *Applied Physics Letters*, vol. 84, pp. 801-803, 2004.
- [28] J. Solé, *et al.*, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*: Wiley, 2005.
- [29] <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Shimadzu-Europe/UV3101PC-ii1302>. [Acedido a 12 de janeiro de 2014].
- [30] K. N. Plataniotis and A. N. Venetsanopoulos, *Color Image Processing and Applications*: Springer, 2000.
- [31] C. Cretu and E. Lingen, "Coloured gold alloys," *Gold Bulletin*, vol. 32, pp. 115-126, 1999.
- [32] H. Pulker and H. K. Pulker, *Coatings on Glass*: Elsevier Science, 1999.
- [33] Y. Nishi and R. Doering, *Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology, Second Edition*: Taylor & Francis, 2012.
- [34] R. Brennan and D. Dickey, "DETERMINATION OF DIFFUSION CHARACTERISTICS USING TWO- AND FOUR-POINT PROBE MEASUREMENTS," *Solid State Technology*, vol. 27, pp. 125-132, 1984.
- [35] D. Tonneau, *et al.*, "LASER DIRECT WRITING OF GOLD TRACKS FROM DECOMPOSITION OF ORGANOMETALLIC SCREEN INK," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, pp. 5139-5142, 1995.
- [36] N. K. W. J. a. P. D. Wellings, "Water release transfer," 1968.

